

CHEMISCH-
ECHNISCHE ANALYSE

HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN

ZUR

BEAUFSICHTIGUNG

DES

CHEMISCHEN GROSSBETRIEBES UND ZUM UNTERRICHTE.

ERSTER BAND.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

CHEMISCH-
CHNISCHE ANALYSE

HANDBUCH
DER
ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN
ZUR
BEAUFSICHTIGUNG
DES
MISCHEN GROSSBETRIEBES UND ZUM UNTERRICHTE.

Unter Mitwirkung
von

L. Aubry, E. Borgmann, C. Deite, H. Drehschmidt,
Engler, C. Heintzel, Chr. Heinzerling, A. Jena, A. Ledebur, M. Liebig,
Lintner, S. Marasse, F. Muck, M. Müller, E. Noelting, W. Olschewsky,
B. Rathke, O. Reinke, A. Schertel, H. Schwarz, C. Stünkel,
P. Wagner, E. Weingärtner, A. Weinhold,

herausgegeben
von

DR. JUL. POST,
Professor an der technischen Hochschule zu Hannover.

ZWEITE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1888 — 1889.

INHALTSVERZEICHNISS DES ERSTEN BANDES.

Erste Gruppe.

Wasser und Wärme.

I. Untersuchung des Wassers (für gewerbliche Zwecke).

*

II. Untersuchung der Brennstoffe auf ihre Bestandtheile.

III. Ermittelung des Heizwerthes der Brennstoffe.

IV. Pyrometrische Bestimmungen.

V. Generator- und Rauchgase.

Zweite Gruppe.

Industrie der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Fet

VI. Leuchtgas.

VII. Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs.

Dritte Gruppe.

Metalle und Metallsalze.

IX. Die Metalle.

X. Metallsalze.

Vierte Gruppe.

Chemische Grossindustrie.

XI. Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk.

XII. Handelsdünger.

ERSTE GRUPPE.

WASSER UND WÄRME.

INHALT.

I.

Untersuchung des Wassers

(für gewerbliche Zwecke[1]).

Uebersicht. Nach dem Vorkommen *des Wassers*, soweit es für gewerbliche Zwecke in Betracht kommt, ist zu unterscheiden zwischen Regenwasser, Quell- oder Brunnenwasser und Flusswasser. Keines derselben ist chemisch reines Wasser: je nach den löslichen Körpern, mit welchen dasselbe in Berührung kommt, wird es kleinere oder grössere Mengen derselben — seien es Gase, anorganische oder organische Verbindungen — aufnehmen. Die Menge der gelösten Substanzen bedingt die Brauchbarkeit und die Verwendung des Wassers im Hause und in den Gewerben. — Im Quell- oder Brunnenwasser ist der Gehalt an gelösten Substanzen am beträchtlichsten; am geringsten ist derselbe im Regenwasser; zwischen beiden steht das Flusswasser.

Bestandtheile. Das Regenwasser enthält stets die Bestandtheile, welche in der atmosphärischen Luft vorkommen: Kohlensäure, Salpetersäure, Salpetrigsäure, Ammoniak, Sauerstoff und Stickstoff; ihre Menge ist oft sehr gering. Die Bestandtheile des Quell- und Brunnenwassers, sowie des Flusswassers setzen sich in überwiegender Menge aus anorganischen Verbindungen zusammen und zwar sind es Salze der Schwefelsäure, der Salzsäure, der Salpetersäure, der Salpetrigsäure, der Kohlensäure und der Kieselsäure, welche als positiven Bestandtheil die Alkalimetalle, das Magnesium, Calcium, Aluminium und das Eisen enthalten. Ausserdem kommen gelöste organische Verbindungen, sowie suspendirte Stoffe (Thon, Sand, organische Substanzen) zuweilen in ansehnlicher Menge vor.

Zu beachten ist die durch örtliche Verhältnisse hervorgerufene Aenderung der ursprünglichen Beschaffenheit eines Wassers.

[1]) Dieses Capitel ist unter Zugrundelegung des Textes der I. Aufl. dieses Werkes und unter Benutzung von Kubel-Tiemann, Anleitung zur Untersuchung des Wassers, II. Aufl. 1874, und des Artikels „Wasser“ in Muspratt's Technischer Chemie, III. Aufl., bearbeitet worden.

Dieselbe wird meistens durch die löslichen Bestandtheile von Auswurfstoffen bedingt, welche den Wässern als Tagewasser, Cloakenflüssigkeit, Grundwasser von stark mit Dünger und Jauche getränkten Feldern und als Abwässer von Fabriken zufliessen.

Diejenigen Elemente und Verbindungen, auf welche bei Untersuchung eines Wassers, das in der chemischen Grossindustrie, in Farbenfabriken, in Färbereien, in der Zucker- und Stärkefabrikation, in den verschiedenen Zweigen des Gährungsgewerbes, in der Seidenindustrie u. s. w. oder als Speisewasser für Dampfkessel Verwendung finden soll, Rücksicht zu nehmen ist, sind folgende: Schwefelsäure, Chlor, Salpetrigsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Calcium, Magnesium, Eisen und organische Substanzen. Die seltener vorkommenden Bestandtheile: Alkalimetalle, Blei, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure, Kieselsäure, ebenso wie die quantitative Bestimmung der gasförmigen Bestandtheile, der ungebundenen und der halbgebundenen Kohlensäure etc. (welche ja für die Untersuchung eines Trinkwassers von Wichtigkeit sind), haben für die Verwendung des Wassers zu gewerblichen Zwecken eine geringere Bedeutung. Es wird daher im Folgenden nur auf den Nachweis bezw. die quantitative Bestimmung der erstgenannten Verbindungen Rücksicht genommen werden.

Was die Untersuchungsmethoden anlangt, so haben wir nicht sämmtliche Methoden, welche zur Bestimmung eines Bestandtheils des Wassers veröffentlicht worden sind, mitgetheilt, sondern haben uns auf die Wiedergabe der gebräuchlichsten und am besten durchgearbeiteten Bestimmungsweisen beschränkt.

Die Untersuchung selbst. *Probenahme.* Da die Untersuchung nur dann den erwünschten Aufschluss über die Brauchbarkeit u. s. w. eines Wassers geben kann, wenn eine richtig entnommene Durchschnittsprobe zur Verarbeitung gelangt, so ist auf das Einsammeln derselben Umsicht und Sorgfalt zu verwenden. — Als Sammelgefässe dienen sorgfältig gereinigte Glasflaschen von weissem Glase, welche mit Glasstopfen oder in Ermangelung solcher mit gut ausgewaschenen und in Pergamentpapier gehüllten Korkstopfen verschlossen sind. Die Flaschen werden zwei- bis dreimal mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült und erst dann gefüllt. Bei Brunnenwasser lässt man zweckmässig das beim Pumpen zuerst auslaufende Wasser, welches längere Zeit in der Röhre gestanden hat, fort und benutzt erst die später ausfliessenden Theile. Leitungswasser entnimmt man aus einer häufig gebrauchten Röhre und nicht aus einem Sammelbehälter.

Qualitative Prüfung. *Schwefelsäure.* Man säuert 20 bis 50 ccm des Wassers mit einigen Tropfen Salzsäure an und fügt demselben nach erfolgtem Erhitzen Baryumchlorid hinzu. Eine Trübung oder ein in Säuren unlöslicher weisser Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

Chlor. Erfolgt auf Zusatz von klarer Silbernitratlösung zu der mit reiner Salpetersäure angesäuerten Probe von etwa 25 ccm ein weisser, bald violett werdender Niederschlag, so sind Chlormetalle zugegen.

Salpetrigsäure. 50 bis 100 ccm Wasser werden mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Zinkjodidstärkekleister [1]) versetzt. Tritt Blaufärbung ein, so ist Salpetrigsäure anwesend. — Als ebenso scharfes Reagens auf Salpetrigsäure empfiehlt Krause salzsaures Diamidobenzol. Man fügt zu 20 ccm Wasser einige Krystalle des Salzes, welche jedoch nicht röthlich gefärbt sein dürfen und versetzt mit $^1/_3$ Volumen reiner, concentrirter, salpetersäurefreier Schwefelsäure. Geringe Spuren Salpetrigsäure geben sich durch gelbe, grössere Mengen durch gelbbraune Färbung zu erkennen.

Salpetersäure. 1) Man versetzt 20 ccm Wasser schnell mit 40 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt sofort sehr verdünnte Indigolösung tropfenweise hinzu; werden mehr als einige Tropfen entfärbt, so ist Salpetersäure vorhanden. 2) Eine andere Methode gründet sich auf die tiefbraune Färbung, welche Salpetersäure mit Pyrogallol hervorruft. Man fügt dem Wasser wenig Pyrogallol hinzu und lässt an den Wandungen des Reagensglases 10 bis 12 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufliessen. Bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sich die Berührungszone braun; bei sehr geringen Mengen gelb. 3) Als sicherstes Reagens auf Salpetersäure ist Diphenylamin anzusehen. Werden einige Krystalle desselben nach Hinzufügen von 1 ccm conc. reiner Schwefelsäure mit mehreren Tropfen des zu prüfenden Wassers versetzt, so geben sich die geringsten Spuren von Salpetersäure durch Blaufärbung kund.

Ist die Gegenwart nicht nur der allergeringsten Spuren von Salpetrigsäure und Salpetersäure nachweisbar, so ist eine weitere Untersuchung des Wassers hinsichtlich seiner Verwendungsfähigkeit, namentlich wenn auch Chlor und Ammoniak zugegen sind, in den meisten Fällen überflüssig. Die Benutzung eines solchen Wassers sollte für jeglichen Zweck des häuslichen wie gewerblichen Gebrauches ausgeschlossen sein; denn ein Gehalt an diesen Verbindungen lässt mit Sicherheit auf Infiltrationen von Aussen schliessen, welche von in Zerstörung und Oxydation befindlicher stickstoffhaltiger organischer Substanzen herrühren.

Ammoniak. Der Nachweis von Ammoniak im Wasser geschieht mit dem Nessler'schen Reagens [2]). 100 bis 150 ccm Wasser werden

---

[1]) Die Bereitung dieser Lösung geschieht derart, dass man 5 g Stärkemehl, 20 g Zinkchlorid und 100 ccm Wasser unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange kocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist; darauf fügt man 2 g Zinkjodid hinzu, verdünnt zu einem Liter und filtrirt. Die Lösung muss im Dunkeln aufbewährt werden.

[2]) Die Herstellung geschieht in folgender Weise: Man löst 50 g Kaliumjodid in etwa 50 ccm heissem Wasser und fügt eine concentrirte heisse Quecksilberchloridlösung hinzu, bis der dadurch entstehende rothe Niederschlag auf-

mit 0,5 ccm Natriumhydroxyd- und 1 ccm Sodalösung versetzt. Zu der von einem entstandenen Niederschlage klar abgegossenen, in einem engen Cylinder von farblosem Glase befindlichen Flüssigkeit wird 1 ccm der Nessler'schen Lösung gefügt. Eine gelbrothe oder rothe Färbung oder gar ein rother Niederschlag lässt auf die Anwesenheit von Ammoniak und somit auf die Gegenwart von faulenden Substanzen schliessen.

Calcium- und *Magnesiumsalze.* Man versetzt 50 ccm Wasser mit Salzsäure, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und schliesslich mit einer Lösung von Ammonoxalat. Ein weisser, in Salzsäure löslicher, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag zeigt Calcium an. — Zu der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit fügt man eine Lösung von Natriumphosphat. Ein meistens erst nach längerer Zeit oder nach heftigem Rühren der Flüssigkeit mit dem Glasstabe entstehender krystallinischer Niederschlag deutet auf die Anwesenheit von Magnesium.

Eisen. Der Nachweis des Eisens geschieht in bekannter Weise mit Ferrocyankalium. Bei sehr geringem Eisengehalt erhitzt man eine grössere Probe (500 ccm) 20 Minuten lang zum Sieden, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht aus, löst in eisenfreier Salzsäure und prüft mit Kaliumrhodanid oder Kaliumferrocyanid.

Quantitative Untersuchung. *Fester Rückstand.* 500 ccm[1]) Wasser werden in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft. Die Verdampfung geschieht anfänglich über einer Gaslampe, doch so, dass das Wasser nie ins Sieden geräth (zweckmässig legt man zwischen Flamme und Schale zwei Drahtnetze), später auf dem Wasserbade und schliesslich in einem Luftbade bei einer Temperatur von 150° so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der Rückstand besteht aus der Gesammtmenge der festen (unorganischen und organischen) Bestandtheile, deren Menge nach den geognostischen Formationen, denen das betreffende Wasser entstammt, sehr verschieden ist. Ein Gehalt von mehr als 500 mg im Liter (50 Thle. in 100000 Thln.) macht das Wasser für viele technische Verwendungen untauglich.

Die Menge der organischen Substanzen durch gelindes Glühen, wiederholtes Befeuchten und Eintrocknen des Rückstandes mit Ammoniumcarbonat bestimmen zu wollen, ist nur von sehr geringem Werth. Es

hört, sich wieder zu lösen. Nach dem Filtriren vermischt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser, verdünnt zu einem Liter, fügt noch ein wenig (etwa 5 ccm) Quecksilberlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

[1]) Da das specifische Gewicht der meisten süssen Gewässer nur um ein Geringes höher ist als das des reinen Wassers, so kann, ohne dass die Brauchbarkeit des Resultates dadurch beeinträchtigt wird, das zu untersuchende Wasser abgemessen werden.

werden durch Glühen zwar die organischen Substanzen zersetzt, gleichzeitig aber verflüchtigen sich die Ammoniaksalze, zersetzen sich die Nitrate, das Magnesiumchlorid u. s. f. Die Differenz zwischen dem ungeglühten und dem geglühten Rückstande giebt daher nie ein richtiges Bild von der Menge der etwa anwesenden organischen Verbindungen und ihre Bestimmung nach dieser Methode sollte bei exacten Analysen besser unterbleiben.

Chlor. a) Gewichtsanalytisch. Man versetzt 100 bis 200 ccm Wasser, welches durch Eindampfen zweckmässig auf die Hälfte eingeengt ist, mit Salpetersäure und fällt mit Silbernitrat in bekannter Weise. b) Titrimetrisch. Die Titration geschieht mit Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm 0,00355 Chlor entspricht (in 1 Liter 17 g Silbernitrat), unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator. Die Methode gründet sich darauf, dass aus einer wässerigen Chloridlösung, welche gleichzeitig eine geringe Menge Kaliumchromat enthält, bei Zusatz von Silbernitrat nicht früher unlösliches braunrothes Silberchromat gefällt wird, als bis sämmtliches Chlor in Form von Silberchlorid abgeschieden ist. — Zur Ausführung der Bestimmung lässt man zu 50 ccm Wasser nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Kaliumchromat aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette so lange $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung fliessen, bis der entstehende Niederschlag eine schwach röthliche Färbung annimmt.

Da es zu empfehlen ist, den Gehalt eines Wassers an organischen und anorganischen Stoffen in Milligrammen, welche in einem Liter enthalten sind, anzugeben, so erhält man durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 71 die in einem Liter Wasser enthaltene Menge Chlor, ausgedrückt in Milligrammen; da ferner das vorhandene Cl gewöhnlich in Form von Kochsalz (NaCl) sich im Wasser findet, so erfährt man den Kochsalzgehalt durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 117 [1]). Der Chlorgehalt von Fluss- und Quellwasser schwankt zwischen 2 bis 8 mg Cl in einem Liter; Brunnenwasser enthält selten mehr als 20 mg im Liter.

Salpetrigsäure. a) Die Methode Trommsdorff [2]) ist eine vergleichend colorimetrische. Sie beruht auf der Farbenreaction, welche Zinkjodidstärkelösung in mit Schwefelsäure angesäuertem, salpetrigsäurehaltigem Wasser hervorruft und wird in der Weise ausgeführt, dass zu einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers die erwähnte Stärke-

---

[1]) Gegenwärtig wird die Menge der Bestandtheile in den meisten Fällen auf 100 000 Theile Wasser berechnet. Es dürfte sich jedoch empfehlen, alle Befunde in Milligrammen für ein Liter Wasser auszudrücken, weil diese Zahlen gleichbedeutend mit Grammen pro Cubikmeter sind, weil ferner die Bedeutung eines Milligramms wie die eines Liters einem Jeden, welcher Analysen zu lesen versteht, geläufig ist und weil man endlich mit verhältnissmässig wenigen, leicht zu übersehenden Zahlen zu thun hat (Stohmann).

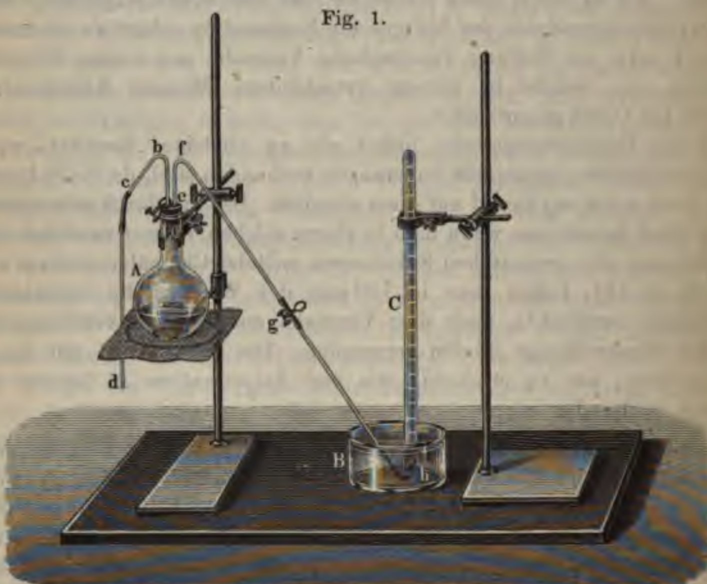
[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 8, 758. Kubel-Tiemann, Anleitung etc. S. 72.

einer 0,001 g N_2O_5 enthaltenden Flüssigkeit[1]) eine bläulichgrüne Farbe hervorzurufen. Es sollen 6 bis 8 ccm der Lösung nöthig sein.

b) Methode Schulze. Dieselbe stützt sich auf die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd durch Eisenchlorür in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure: $HNO_3 + 3\,FeCl_2 + 3\,HCl = NO + 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O$, und erfordert den in Fig. 1 abgebildeten Apparat.

A ist ein Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt; die Röhre *cba* ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Kautschukstopfen hervor; die Röhre *efg* schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab; das untere Ende der Röhre *gh* ist mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen. Die Wanne *B* und die in

Fig. 1.



$^1/_{10}$ ccm getheilte, möglichst enge Messröhre *C* sind mit ausgekochter 10procentiger Natronlauge gefüllt.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: 100 bis 300 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einer Schale auf etwa 50 ccm eingedampft und diese in das Kölbchen *A* gespült. Sollten sich Theile eines beim Eindampfen ausgeschiedenen Niederschlages fest an die Wandungen der Schale gesetzt haben, so begnüge man sich damit, sie mit Wasser abzuwaschen. Man kocht nun zur Austreibung der Luft bei offenen Röhren den Inhalt des Kolbens weiter ein und bringt gegen Schluss des Vorgangs das untere Ende der Röhre *efgh* in die Natron-

[1]) 1 ccm der erwähnten Kaliumnitratlösung und 24 ccm Wasser.

so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei g mit ngern zusammen. Hatten die sich entwickelnden Wasserdämpfe liche Luft ausgetrieben, so dringt die Natronlauge rasch in die hg ein und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt em Falle den Quetschhahn in g an und lässt die Wasserdämpfe ntweichen. Sind nur noch etwa 10 ccm Flüssigkeit im Kolben A den, so entfernt man die Flamme, schliesst bei c mittelst des hhahns, füllt mittelst Spritzflasche die Röhre dc mit Wasser (ein ischen, welches bei c leicht zurückbleibt, wird durch Drücken mit inger leicht entfernt) und setzt dann die Messröhre C über die ng der Entwickelungsröhre $efgh$, so dass diese 2 bis 3 cm in jene ragt. Wenn nach einigen Minuten die Spannung der Wasser- im Kolben A so gering geworden ist, dass die Schläuche bei c durch den äusseren Luftdruck zusammengedrückt werden, giesst ahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein Becherglas, welches in oberen Theile zwei Marken trägt, durch die ein Raum von 20 ccm net wird; ein zweites Becherglas füllt man mit concentrirter Salz- taucht darauf die Röhre cd in die Eisenchlorürlösung, lässt durch des Quetschhahns bei c 15 bis 20 ccm nach A fliessen, taucht e hiernach in die Salzsäure und lässt von derselben zweimal in ge- Menge nachsteigen, so dass sämmtliche Eisenchlorürlösung nach A führt ist. Eine kleine Blase, welche man bei b häufig bemerkt, von Chlorwasserstoffgas her; steigt der Druck im Inneren des Kölb- A, so verschwindet sie fast vollständig. Man erwärmt jetzt A mit- ner Lampe anfangs sehr gelinde, bis sich die Schläuche bei c und g aufblähen, ersetzt den Quetschhahn bei g durch den Druck des s und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stick- s nach C übersteigen, erhitzt dann stärker und destillirt, bis sich svolumen in C nicht mehr vermehrt; dann entfernt man gh aus ssröhre. Letztere wird nun mit Hülfe eines kleinen, mit Natron- gefüllten Porcellanschälchens in einen mit Wasser gefüllten Cylin- bracht und in demselben, ganz untergetaucht, eine halbe Stunde n. Nach dieser Zeit liest man das Gasvolumen in der üblichen ab, notirt die Temperatur des Wassers im Cylinder und den eterstand. Zur Reduction des Volumens auf 0° und 760 mm Druck t man die Formel $V^1 = \frac{V(B-f) \cdot 273}{760 \cdot (273+t)}$, in welcher V^1 das Vo- bei 0° und 760 mm Druck, V das abgelesene Volumen, B den hteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bezeichnet. licirt man die so gefundenen Cubikcentimeter trockenen Stickoxyd- von 0° und 760 mm Druck mit 2,413, so erhält man die in dem deten Wasser vorhandene Menge Salpetersäure (N_2O_5) in Milli- en. — Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate werden durch

gleichzeitig anwesende fremde Stoffe (mineralische oder organische) nicht beeinflusst und sind daher bei sorgfältigem Arbeiten von grösster Genauigkeit.

Schwefelsäure. Der Schwefelsäuregehalt schwankt bei Brunnenwasser zwischen den Grenzen 2 bis 50 mg in einem Liter. Wasser, welche Kalkformationen durchfliessen, zeigen oft einen weit höheren Gehalt, während derselbe bei Flusswasser zuweilen unterhalb der unteren Grenze bleibt. — Wichtig ist die Bestimmung der Schwefelsäuremenge namentlich bei dem Wasser, welches zum Speisen der Dampfkessel (Kesselsteinbildung) benutzt werden soll.

a) Gewichtsanalytische Methode. Man säuert 300 ccm Wasser mit Salzsäure schwach an, erhitzt zum Sieden und fügt unter Umrühren heisse, stark verdünnte Baryumchloridlösung hinzu, so lange, bis letztere in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Den entstehenden Niederschlag kocht man, nachdem sich derselbe abgesetzt und man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen hat, einige Male mit schwach angesäuertem Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht vollständig aus, trocknet, glüht und wägt. Durch Multiplication des Gewichtes mit 0,3433 erhält man daraus die Menge der demselben entsprechenden Schwefelsäure (SO_3). — Bei sehr geringem Schwefelsäuregehalt (in einem Liter weniger als 4 mg SO_3) empfiehlt es sich, etwa 800 ccm Wasser auf ca. 300 ccm einzudampfen, von etwa ausgeschiedenen Erdalkalicarbonaten abzufiltriren, auszuwaschen und dann wie vorhin zu verfahren.

b) Maassanalytische Bestimmungsweise von Wildenstein. Diese Methode beruht auf der Ausfällung der Schwefelsäure mit titrirter überschüssiger Baryumchloridlösung und auf Bestimmung des Ueberschusses der letzteren mit Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt auf vergleichend colorimetrischem Wege. — Man bedarf zur Ausführung einer Baryumchloridlösung, welche 12,2 g trockenes krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2$, $2 H_2O$) in einem Liter enthält (1 ccm = 0,004 g SO_3) und einer solchen von Ammonium-Kaliumchromat, welche wie folgt bereitet wird. Man löst 7,365 g wiederholt umkrystallisirtes Bikaliumpyrochromat in 100 ccm Wasser, fügt zu dieser Flüssigkeit so viel Ammoniak hinzu, bis die rothe Farbe in Gelb übergegangen ist und verdünnt zu einem Liter. Werden gleiche Volumina der ersteren Lösung und der letzteren vermischt, so darf in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit weder Chrom noch Baryum nachweisbar sein.

Zur Ausführung des Versuches werden 300 bis 500 ccm Wasser in einem das doppelte Volumen fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfende Wasser recht oft durch destillirtes annähernd ersetzt; hierdurch werden die sogenannten Bicarbonate der Erdalkalimetalle zersetzt und abgeschieden. Nach dem Erkalten stellt man das ursprüngliche Volumen wieder her

filtrirt durch ein trockenes Filter. 100 ccm des so vorbereiteten ers werden in einem 150 ccm-Kölbchen zum Sieden erhitzt, mit ler mehr Cubikcentimeter der oben erwähnten Baryumchloridlösung larauf mit so viel Ammonium-Kaliumchromatlösung vermischt, dass lüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint; nach dem Erkalten füllt das Kölbchen bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Um zu ren, wie viel der Chromatlösung zur Färbung der Flüssigkeit errlich gewesen ist, filtrirt man durch ein trockenes Filter und t 100 ccm des Filtrats in einen engen Cylinder von farblosem , in welchem die Flüssigkeitsmenge eine 15 bis 20 cm hohe Schicht mmt; in einem Cylinder von gleicher Beschaffenheit versetzt man cm destillirtes Wasser mit so viel der Chromatlösung, dass in n Cylindern der gleiche Farbenton hergestellt ist. Die Menge gebrauchten Chromatlösung wird mit $^3/_2$ multiplicirt und von dem Wasser zugesetzten Chromatlösung abgezogen. Die Differenz chen der übrig bleibenden Menge und den verwendeten Cubikcentirn Baryumchloridlösung ergiebt nach Multiplication mit 40 die ge der in einem Liter vorhandenen Schwefelsäure (SO_3) in Millimen.

Ammoniak. Methode Frankland und Armstrong. Diese mmungsweise des Ammoniaks besteht in der Vergleichung der entöne, welche das Nessler'sche Reagens (s. S. 3) in dem zu suchenden Wasser und in dem mit einer bekannten Menge Salmiakig versetzten destillirten Wasser hervorruft. Die Methode ist nur ihrbar bei einem Wasser, dessen Ammoniakgehalt in 100 ccm zwi- 0,00005 g und 0,0001 g liegt; Verbindungen der Erdalkalimetalle les Magnesiums, welche mit Quecksilberkaliumjodid ebenfalls Niederge geben, sind vor der Prüfung abzuscheiden; ferner müssen die ergleichenden Flüssigkeiten genau gleichen Wärmegrad haben, da Differenz von wenigen Graden bereits sehr verschiedene Färbungen rruft und endlich muss der Alkaligehalt der Lösungen ein möglichst g verschiedener sein.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm Wasser in einem Cylinder, welcher mit Glasstöpsel verschliessbar ist, mit 2 ccm umhydroxydlösung (1 Thl. $NaOH.aq.$ + 2 Thle. Wasser) und 1 ccm lösung (1 Thl. $Na_2CO_3aq.$ + 2 Thle. Wasser) versetzt. Die Flüssigrird von dem entstandenen Niederschlage, am besten durch Decantiren, nnt. 100 ccm derselben werden nun in einem Cylinder mit 1 ccm ler'scher Lösung vermischt. Sollte dadurch rothe oder dunkel elbe Färbung hervorgerufen werden, so muss das vorbereitete Wasser rdünnt werden, dass durch das erwähnte Reagens eine nur hellgelbe nittelgelbe Färbung entsteht. In vier Cylindern von gleicher e vermischt man nun 100 ccm reines Wasser mit 0,2, 0,8, 1,4 2 ccm einer Ammoniumchloridlösung, von welcher 1 ccm 0,0005 g

Ammoniak entspricht[1]), und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung den so hergestellten, verschieden stark gefärbten Flüssigkeiten wi oben erwähnte Wasserprobe nach einigen Minuten verglichen, man die Cylinder neben einander auf eine weisse Unterlage stel von oben in sie hineinsieht. Hat man die richtige Menge Ammonc nicht getroffen, so gelingt dies leicht nach einigen Versuchen, c engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des W liegt, durch das angegebene Verfahren festgestellt sind.

Eisen, *Calcium*, *Magnesium*. Zur quantitativen Bestim dieser Körper scheidet man zunächst aus 500 bis 1000 ccm Wass Kieselsäure ab. Zweckmässig benutzt man den nach S. 4 erha festen Rückstand, übergiesst denselben vorsichtig mit verdünnter säure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt im Luftba 105^0, fügt, wenn keine sauren Dämpfe mehr entweichen, verdünnte säure hinzu und filtrirt nach einigem Digeriren von der zurückbleib Kieselsäure ab. Aus dem Filtrat scheidet man bei Siedhitze durc satz von Ammoniak Eisen- und Aluminiumtrihydroxyd ab, filtrir wäscht vollkommen aus.

Eisen. Den so erhaltenen Niederschlag löst man in mässig centrirter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, bringt in die L ein Stückchen Zink zur Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydul und titrirt letzteres mit $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung.

Calcium. a) Gewichtsanalytisch. Zu dem Filtrat von I und Aluminiumtrihydroxyd fügt man kochend heiss Ammonoxala entstehende Niederschlag wird nach sorgfältigem Auswaschen Glühen in Calciumcarbonat oder Calciumoxyd oder durch Abda mit wenigen Tropfen Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt u solches gewogen.

b) Maassanalytisch. Schneller lässt sich nach Kubel di stimmung des Calciums ausführen durch Versetzen des Wassers mit titrirten Oxalsäurelösung, Hinzufügen von Ammoniak in geringem U schuss und Titriren der nicht zur Abscheidung gelangten Oxalsäu Chamäleonlösung. Nach Kubel verfährt man folgendermaassen: bringt in ein 300 ccm-Kölbchen 100 ccm Wasser und 25 ccm (oder $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung, fügt einige Tropfen Ammoniak bi schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt zum Sieden. Nac Erkalten füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, durch ein trockenes Filter, bringt 200 ccm des Filtrats in eine weit Kochflasche, versetzt mit concentrirter Schwefelsäure, erwärmt a und titrirt mit $^1/_{100}$-Normal-Permanganatlösung. Aus der Anza

---

[1]) 3,147 g bei 100^0 getrocknetes Ammoniumchlorid werden zu einen gelöst (1 ccm = 0,001 NH_3) und von dieser Lösung wiederum 50 ccm zu Liter verdünnt.

ıchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung u. s. w. ist durch Rechnung Calcium gebundene Menge Oxalsäure und aus dieser der Kalk- zu finden.

agnesium. Aus dem Filtrat vom Calciumoxalat fällt man in be- r Weise mittelst Natriumphosphat Ammonium-Magnesiumphosphat ingt letzteres in Form von $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung.

ärtebestimmung (Calcium- und Magnesiumsalze). Es ist meisten Fällen nicht erforderlich, den Gehalt an Calcium und sium gesondert zu bestimmen, sondern es genügt zur Beurtheilung Wassers, seine Härte, d. h. den Gesammtgehalt an Calcium- und siumsalzen, zu kennen.

an unterscheidet zwischen Gesammthärte (Härte des ungekochten rs), bleibender Härte (Härte des gekochten und durch Zusatz von rtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Wassers) orübergehender Härte; letztere ist die Differenz zwischen den ersteren. — Durch die Bestimmung der Gesammthärte erfährt wie viel Calcium und Magnesium überhaupt im Wasser vorhanden urch die der bleibenden Härte, wie viel dieser Elemente, haupt- h an Schwefelsäure gebunden, nach dem Kochen gelöst bleibt; stimmung der vorübergehenden Härte endlich lässt die Menge des rbonat anwesenden Calciums und Magnesiums erfahren.

ie Methoden der Härtebestimmungen beruhen auf der Abscheidung Wasser gelösten Erdalkalimetalle und des Magnesiums in Form unlöslichen fettsauren Salze durch titrirte Seifenlösung, wobei das der Zersetzung sich durch Bildung eines längere Zeit nicht ver- denden Schaumes zu erkennen giebt. Der Wirkungswerth der lösung wird durch eine Baryumchloridlösung von bekanntem Ge- stgestellt.

on Clark ist die Bezeichnung der Härte in Graden ausgeführt n. In Deutschland ist man übereingekommen, die in 100 ccm r enthaltenen Milligramme Calciumoxyd (CaO) als Härtegrad zu bnen, während man in Frankreich einen Härtegrad gleich einem ramm Calciumcarbonat ($CaCO_3 = 0{,}56$ CaO), in England gleich g Calciumcarbonat (= 0,8 CaO) setzt. Die deutschen, französi- und englischen Härtegrade verhalten sich demnach zu einander,) : 5,6 : 8, oder es entspricht 1° Härte

in Deutschland . . .	10	mg CaO in einem Liter
„ Frankreich	8	„ „ „ „ „
„ England	5,6	„ „ „ „ „

einer äquivalenten Menge von Magnesiumsalzen).

Methode von Clark (modificirt von Faisst und Knauss[1]). usführung dieses Verfahrens bedarf man einer Seifenlösung, deren

Ungenau bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesiumverbindungen.

Wirkungswerth so gestellt ist, dass 45 ccm derselben 12 mg CaO in 100 ccm Wasser, also 12 Härtegrade anzeigen.

Die Bereitung und Einstellung der Seifenlösung geschieht auf folgende Weise: 150 Theile Bleipflaster (dasselbe wird durch längeres Kochen von 9 Thln. Olivenöl mit 5 Thln. Bleiglätte erhalten; durch Auskneten mit Wasser wird es von Glycerin befreit) werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Thln. Kaliumcarbonat zu einer gleichförmigen Masse verrieben; letztere wird mit starkem Alkohol ausgezogen; die Lösung filtrirt man und destillirt vom Filtrat den Alkohol ab. Von der zurückbleibenden, auf dem Wasserbade getrockneten Seife löst man darauf 20 Thle. in 1000 Thln. verdünntem Weingeist von 56° Tr. = 0,9213 specif. Gew. auf, bringt 100 ccm Baryumchloridlösung [welche 0,523 g trockenes krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2$, $2 H_2O$) in einem Liter enthält [1])] in einen Stöpselcylinder von 200 ccm Inhalt und lässt von der alkoholischen Seifenlösung so lange aus einer Bürette hinzufliessen, bis nach kräftigem Durchschütteln ein dichter, weisser Schaum entsteht, welcher sich wenigstens 5 Minuten lang hält. (Es ist dann ein geringer Ueberschuss der Seifenlösung vorhanden.) Man wird hierzu weniger als 45 ccm Seifenlösung gebrauchen und muss letztere daher mit Alkohol von 56° Tr. so weit verdünnen, dass genau 45 ccm Seifenlösung mit 100 ccm Baryumchlorid den charakteristischen Schaum erzeugen.

a) *Bestimmung der Gesammthärte.* Man stellt zweckmässig einen Vorversuch in der Weise an, dass man 20 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Proberöhrchen mit etwa 6 ccm Seifenlösung versetzt und durchschüttelt. Beobachtet man hierbei ein Opalisiren, eine Trübung, einen Niederschlag oder eine schaumige Haut (von Magnesiumsalzen herrührend) auf der Oberfläche der Flüssigkeit, so wendet man zu dem eigentlichen Versuche entweder 100 ccm des nicht verdünnten Wassers oder Gemische von 50, 20 oder 10 ccm des zu prüfenden Wassers mit 50, 80 oder 90 ccm destillirtem Wasser an. Brunnenwässer erfordern fast immer eine Verdünnung, da ihre Härte in den meisten Fällen grösser als 12 ist. — Die Ausführung der Bestimmung geschieht in dem oben erwähnten Stöpselcylinder; anfangs lässt man die Seifenlösung in grösseren Mengen, zuletzt tropfenweise zufliessen; nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man kräftig durch, am besten von oben nach unten, und beobachtet, ob sich der Schaum 5 Minuten lang auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Die Menge der verbrauchten Seifenlösung darf 45 ccm nicht übersteigen.

Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung ersieht man mit Hülfe der nachfolgenden Tabelle den entsprechenden Härtegrad, welcher, im Falle eine Verdünnung des Wassers vorgenommen wurde, mit den entsprechenden Coefficienten zu multipliciren ist.

---

[1]) 100 ccm dieser Lösung enthalten eine 0,012 g CaO äquivalente Menge Baryumchlorid und entsprechen 12 deutschen Härtegraden.

le von Faisst und Knauss, welche die der verbrauchten
age Seifenlösung entsprechenden Härtegrade angiebt.

rbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
3,4 ccm	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0

ferenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,25 Härtegrad.

11,3 ccm	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0

fferenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,26 Härtegrad.

22,6 ccm	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0

fferenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,277 Härtegrad.

33,3 ccm	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0

fferenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,294 Härtegrad.

43,4 ccm	11,5
45,0 „	12,0

fferenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,31 Härtegrad.

us der Tabelle ist ersichtlich, dass die Härtegrade der verbrauchten Seifenlösung nicht genau proportional sind, dass also beispiels- 22,5 ccm Seifenlösung nicht einer Härte von 6 Graden entsprechen.)er Gebrauch der Tabelle ist unschwer zu verstehen. Findet sich nzahl der bei einem unverdünnten Wasser verbrauchten Cubik- ıeter Seifenlösung in der Tabelle nicht verzeichnet, so wählt man r gefundenen Zahl nächst niedere, notirt den der letzteren ent- ienden Härtegrad, multiplicirt die Differenz zwischen der gefundenen ınd der Zahl der Tabelle mit dem zunächst darunter angegebenen theil des Härtegrades, welcher der Differenz von 1 ccm Seifen- entspricht, und addirt das erhaltene Product den notirten Härte-

graden hinzu. Sind z. B. 38 ccm Seifenlösung verbraucht, so ist der Härtegrad dieses Wassers nach der Tabelle = 9,5 + (38 — 36,7) × 0,294 = 9,5 + 0,38 = 9,88.

b) *Bestimmung der bleibenden Härte.* Behufs Abscheidung der als „Bicarbonate" gelösten Erdalkalimetalle verfährt man wie S. 12 (bei der maassanalytischen Methode der Schwefelsäurebestimmung) angegeben. Man erhält 300 bis 500 ccm Wasser mindestens $^1/_2$ Stunde lang in einem geräumigen Kolben im lebhaften Kochen, ersetzt das verdampfte Wasser einige Male durch destillirtes, füllt darauf wieder auf das erste Volumen auf und filtrirt, nachdem sich der Niederschlag einigermaassen abgesetzt hat, in ein trockenes Gefäss. In 100, bezw. 50 oder 20 ccm des so vorbereiteten Wassers bestimmt man die Härte in gleicher Weise, wie unter a) angegeben ist.

Methode O. Hehner. O. Hehner verwirft die Bestimmung der Härte mittelst Seifenlösung gänzlich, er bedient sich, namentlich bei der Untersuchung magnesiareicher Wasser, titrirter Säure. Seine Methode erfordert: 1) eine Säurelösung, welche durch Verdünnen von 20 ccm Normal-Schwefelsäure (49 g H_2SO_4 in 1 Liter) zu einem Liter erhalten wird; 2) eine Sodalösung, welche 1,06 g reines, frisch geglühtes Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser enthält. — 1 ccm Säure sättigt 0,001 g $CaCO_3$, während 1 ccm der Sodalösung dieselbe Menge Calciumcarbonat, bezw. eine äquivalente Menge Magnesiumcarbonat zur Abscheidung bringt. Gleiche Volumina beider Lösungen neutralisiren einander.

Die Bestimmung der vorübergehenden Härte geschieht, indem man 100 ccm Wasser mit Phenacetolin oder Methylorange versetzt, nahe zum Kochen erhitzt und mit Normalsäure neutralisirt. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der letzteren entspricht 1° „vorübergehender" Härte. Zu weiteren 100 ccm wird von der titrirten Sodalösung ein Ueberschuss gegeben und die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit wenig, frisch gekochtem, destillirten Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtrirt, drei- bis viermal mit wenig Wasser ausgewaschen und die klare Lösung heiss mit Säure titrirt. Zieht man die Anzahl Cubikcentimeter verbrauchter Säure von derjenigen der hinzugegebenen Soda ab, so ergiebt die Differenz die bleibende Härte.

Organische Stoffe. So leicht der qualitative Nachweis der organischen Substanzen im Wasser ist (Eintrocknen eines grösseren Volumens, gelindes Glühen des Rückstandes und Beobachtung einer eintretenden Bräunung oder Schwärzung), so schwierig ist ihre quantitative Bestimmung. Weder kennt man bis jetzt ein Verfahren, welches die Gesammtmenge der organischen Verbindungen zu bestimmen gestattet, noch besitzen wir eine Methode, um aus der Ermittelung einzelner Bestandtheile derselben ihre Gesammtmenge berechnen zu können, weil mit dem Begriff „organische Substanz" verschiedene Dinge benannt

len, welche je nach der Methode, die zu ihrer Bestimmung diente, ıseln. Es dürfte sich daher empfehlen, die Benennung „organische ıtanz“ ganz fallen zu lassen und bei den analytischen Ergebnissen hre Stelle die Angabe der Menge des zur Oxydation erforderıen Sauerstoffs treten zu lassen. Zwar bedürfen verschiedene ınische Stoffe zu ihrer Oxydation verschiedene Mengen Sauerstoff und erhaltene Zahl ist kein Ausdruck für die Menge der im Wasser entenen organischen Materie, aber man erhält auf diese Weise Vergleichsen, auf Grund derer eine Beurtheilung des Wassers hinsichtlich seiner ıchbarkeit möglich ist; denn es steht unzweifelhaft fest, dass die kere oder geringere Oxydirbarkeit des Wassers in nachweisbarem ımmenhang mit der mehr oder weniger schädlichen Wirkung desen steht.

Wir begnügen uns, im Folgenden die von Kubel ausgearbeitete hode mitzutheilen.

Methode Kubel. Dieselbe beruht auf Ermittelung des zur ·dation der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe erforderlichen ıge Sauerstoffs. Letzterer wird einer titrirten Kaliumpermanganatıng entnommen. — Das Verfahren führt man in folgender Weise : 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem etwa ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) l mit $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass Flüssigkeit auch bei dem nun folgenden Kochen roth gefärbt ereint. Man lässt etwa 5 Minuten lang sieden, setzt 10 ccm $^1/_{100}$-Normalılsäurelösung hinzu und titrirt den Ueberschuss der letzteren mit ımäleonlösung zurück. Von der Gesammtmenge der verbrauchten ·manganatlösung zieht man die zur Oxydation der 10 ccm Oxalsäureıng erforderlichen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab und berechnet ı die Menge Sauerstoff, welche zur Oxydation der organischen Stoffe orderlich gewesen ist. (1 ccm $KMnO_4$-Lösung = 0,00008 g Sauerstoff.) ıd grössere Mengen Salpetrigsäure zugegen, so muss die Bestimmung rselben nach der, Seite 5 angegebenen, Methode vorgenommen und die ısem Säuregehalte entsprechende Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonıung von der eben gefundenen Gesammtmenge in Abzug gebracht ırden.

Die $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäurelösung erhält man durch Auflösen von 63 g reinster Säure zu einem Liter. Die mit dieser Oxalsäurelösung eichwerthige Chamäleonlösung wird dargestellt durch Auflösen von 32 g krystallisirtem Kaliumpermanganat in einem Liter Wasser und ırdünnen dieser Lösung in der Weise, dass 20 ccm hinreichen, um in ccm der Oxalsäurelösung eine schwach röthliche Färbung hervorzurufen.

Bachmeyer[1]) empfiehlt 100 ccm Wasser mit 10 ccm Schwefelsäure Thl. H_2SO_4 : 4 Thle. H_2O) zu versetzen und mit Chamäleonlösung zu

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1884, S. 356.

titriren; die Zeit des Kochens aber auf 30 Minuten auszudehnen. Von dem erhaltenen Ergebnisse ist diejenige Verbrauchszahl an $KMnO_4$ in Abzug zu bringen, welche sich bei einem Versuche mit reinstem destillirtem Wasser bei 30 Minuten langem Kochen unter sonst gleichen Bedingungen ergiebt.

Mikroskopische Prüfung. Die mikroskopische Prüfung des Wassers ist für manche Verwendungen desselben (Bierbrauerei, Spiritusfabriken etc.) ohne Zweifel von hoher Wichtigkeit und grossem Werthe. Allein die bis jetzt üblichen Methoden sind sämmtlich so mangelhaft, dass Irrungen und Täuschungen bei der Untersuchung nicht ausgeschlossen sind, auch wenn der Analytiker dieselbe unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt hat.

Keime von Organismen aller Art, welche die Atmosphäre erfüllen und mit der Luft überall hindringen, lassen sich auch durch die sorgfältigsten Vorkehrungen von den zu füllenden Gefässen, den Objectträgern des Mikroskops, den Luftbädern u. s. w. nicht fernhalten, und der Untersuchende, welcher bei Deutung der im Mikroskop gesehenen Bilder nicht mit der grössten Sachkenntniss ausgerüstet ist, wird schwerlich im Stande sein zu entscheiden, ob das, was er nach Vornahme mannigfacher Handhabungen endlich mittelst des Mikroskopes sieht, wirklich dem Wasser ursprünglich angehört hat, oder ob es durch alle möglichen Zufälligkeiten erst in das Wasser gelangt ist. Es sollten deshalb mikroskopische Wasseruntersuchungen nur von dem unternommen werden, welcher sich im vollen Besitz der dazu nöthigen Kenntnisse weiss (Stohmann).

Das grobe, in vielen Fällen angewendete Verfahren (Bischof-Fischer) besteht in Folgendem: Man bedient sich kleiner, wasserdichter Glaszellen, welche aus einem Objectglase (als Boden) und aus einem 10 bis 12 mm langem Stück einer etwa 16 mm weiten Glasröhre (als Wandung) hergestellt werden. In eine solche, sorgfältig gereinigte Zelle bringt man 1 ccm des zu prüfenden Wassers und lässt dasselbe unter dem Recipienten einer Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure fast zur Trockne verdunsten. Nach Entfernung des Glasringes untersucht man den Rückstand unter dem Mikroskop bei steigender Vergrösserung (100- bis 800-fach).

Ausser den Krystallen der im Wasser gelöst gewesenen Salze wird man niedere Organismen, nicht selten noch mit deutlicher Bewegung, Pilzfäden und oft lebhaft roth und blau gefärbte organische Substanzen beobachten.

Harz[1]) füllt mit dem zu untersuchenden Wasser Glasflaschen (welche zuvor mit Alkohol, concentrirter Schwefelsäure oder Aether und darauf mehrere Male mit dem Wasser ausgespült sind) zu etwa einem Drittel oder bis zur Hälfte, lässt dieselben gut verschlossen zwei bis drei Wochen stehen, um den vorhandenen Organismen Gelegenheit zu geben sich zu entwickeln und zu vermehren und untersucht darauf den Bodensatz

[1]) Zeitschr. f. Biologie **12**, 82.

Grenzwerthe[1]. Man hat versucht für die verschiedenen im Wasser vorkommenden Substanzen Grenzwerthe aufzustellen und ist hierbei, bezüglich der Verwendung des Wassers zu Genusszwecken, zu folgenden Ergebnissen gelangt.

a) Organische Stoffe. 100 000 Thle. Wasser sollen nicht mehr als 0,6 bis 0,8, höchstens 1 Thl. Kaliumpermanganat reduciren.

b) 100 000 Thle. eines guten Wassers dürfen

1) nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Thle. Salpetersäure (N_2O_5),
2) „ „ „ 2 „ 3 „ Chlor (Cl),
3) „ „ „ 8 „ 10 „ Schwefelsäure (SO_3),
4) keine oder nur nicht bestimmbare Spuren von Ammoniak (NH_3) und Salpetrigsäure (N_2O_3) enthalten und dürfen
5) nicht mehr als 50 Thle. feste Rückstände beim Verdampfen hinterlassen.

c) Die Härte soll nicht mehr als 18 bis 20 deutsche Härtegrade tragen.

Reichardt[2]) hat, um die Zulässigkeit von allgemeinen Grenzrthen zu prüfen, Mittelzahlen für die Bestandtheile der, verschiedenen birgsformationen entstammenden, reinen, d. h. von ungehörigen Zussen bewohnter Orte etc. freien, natürlichen Wasser aufzustellen sich müht. Seine Untersuchungen haben ihn zu folgenden Ergebnissen führt:

100 000 Thle. Wasser enthalten im Mittel

a) der Granitformation entstammend

Rückstände	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia	Härte
10,15	0	0,15	0,59	2,84	1,09	4,35

lben reduciren 0,2 bis 0,25 Thle. Kaliumpermanganat;

b) der Formation des bunten Sandsteins angehörend

18,9	0,22	0,60	1,0	5,44	2,17	8,45

lben reduciren 0,2 Thle. Kaliumpermanganat;

c) der Formation eines dolomitischen Muschelkalkes entstammend

41,88	0,23	0	Spur – 0,34	14,0	6,5	23,1

reduciren 0,1 Thle. $KMnO_4$;

d) einer Gypsquelle entnommen

236,5	0	1,61	110,8	76,6	12,3	92,75

e) einer Thonschieferformation entstammend

10,8	0	0,6	1,02	2,57	0,6	3,4

lben reduciren 0,4 bis 0,45 Thle. $KMnO_4$.

---

[1]) Nach Kubel-Tiemann, Anleitung etc.

[2]) E. Reichardt, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers etc., Halle 1880.

Diese Zahlen überschreiten die vorhin aufgestellten Grenzwerthe nur in einzelnen Fällen, bezüglich der festen Rückstände, der Schwefelsäure und der Härte; sie verlieren jedoch durch diese Ausnahmen nicht an Werth, sondern beweisen, dass bei Beurtheilung eines Wassers die Berücksichtigung der Gebirgsformation, welcher das betreffende Wasser entstammt, äusserst wichtig ist.

Ein eng begrenzter Zahlenwerth für die Brauchbarkeit eines Wassers zu gewerblichen Zwecken lässt sich nicht aufstellen, da diese Zwecke selbst zu verschiedener Natur sind. Nur soviel kann als feststehend angenommen werden, dass ein weiches, an festen Rückständen armes Wasser in den meisten Fällen das brauchbarste sein wird. Bei Wasser, welches z. B. als Kesselspeisewasser Verwendung finden soll, ist jedoch nicht allein auf seine Härte, sondern zugleich auf etwaige andere Salze Rücksicht zu nehmen, welche bei hohem Druck und hoher Temperatur ätzend auf Metallflächen wirken können; hierher zählen Verbindungen des Calciums, des Magnesiums und des Aluminiums, sobald sie als Nitrate, bezw. als Chloride auftreten. Die Verwendung eines solchen Wassers zu gedachtem Zwecke ist jederzeit in Frage zu stellen.

II.

Untersuchung der Brennstoffe auf ihre Bestandtheile.

Uebersicht. Von den festen Brennmaterialien ist Steinkohle sjenige, welches seiner, aus den äusseren Merkmalen nicht genügend nau erkennbaren Beschaffenheit halber, ferner wegen der wechselnden sammensetzung und des wechselnden Gehalts an Verunreinigungen, lche die Verwendbarkeit zu diesem oder jenem Zweck bedingen, am ufigsten untersucht wird und untersucht werden muss. Aus diesem unde sind die nachstehend besprochenen Untersuchungsmethoden zuchst auf Steinkohle bezogen, und hinterher jedesmal diejenigen Modiationen angegeben, welche die betreffenden Methoden bei etwaiger wendung auf andere Brennmaterialien zu erleiden haben.

Eine chemische Untersuchung von Holz kommt wohl kaum in der chnik vor, es sei denn, es handle sich um Ermittelung der Ausbeute Destillationsproducten, also um Fabrikationsversuche im Kleinen, lche in diesem Abschnitte jedoch nicht besprochen werden. Von aktischem Interesse könnte allenfalls die Kenntniss des den Heizrth beeinflussenden Feuchtigkeitsgehaltes sein, welcher bei rechtzeitig fälltem Holz 20 bis 25 Proc. zu betragen pflegt. Durch künstliches ocknen lässt sich der Wassergehalt bis auf 10 Proc. herabdrücken, r Heizwerth vermindert sich aber durch Trocknen bis zur beginnenn Bräunung des Holzes. Derselbe ist abhängig von der Dichte; nnenholz enthält etwa 1/4 weniger Holzsubstanz als ein gleiches lumen Nussbaumholz. Leichte Hölzer geben kurz andauernde Hitze d lange Flamme und sind daher für keramische Industrien gut verndbar, schwerere Hölzer geben intensivere Hitze, kurze Flamme, mehr ihfeuer.

Die Qualität von Holzkohlen lässt sich nach der äusseren Beaffenheit beurtheilen. Gute Holzkohlen müssen, auf harte Unterlage len gelassen, klingen und dürfen nicht stark abfärben. Sie müssen

ohne Rauch und in kleinen Stücken ohne Flamme verbrennen. Der Aschengehalt beträgt etwa 2 bis 3 Proc. Auch in gut ausgebrannten Holzkohlen sind noch 1 bis 2 Proc. Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; in längere Zeit aufbewahrten etwa 12 Proc. hygroskopisches Wasser.

Die Untersuchung der gasförmigen Brennstoffe — Generatorgase — sowie der Rauchgase ist in einem besonderen Capitel dieses Abschnittes (S. 97) abgehandelt worden.

Die Untersuchung selbst. Vorbereitende Handhabungen.

Probenahme. Die Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe ist von grösster Bedeutung, denn die genauesten Bestimmungen sind für die Praxis von illusorischem Werth, wenn bei der Probenahme der Ungleichartigkeit des Materials nicht genügend Rechnung getragen worden ist. Ungleichartig aber sind Stein- und Braunkohle (von Torf nicht zu reden), ja selbst Koks oft in viel höherem Grade als man bei oberflächlicher Betrachtung anzunehmen geneigt ist. Nicht allein die oft äusserst ungleichmässige Vertheilung der mineralischen Verunreinigungen (bei Steinkohlen als Brandschiefer, Schwefelkies u. s. w. mit blossem Auge erkennbar) kommt hierbei in Betracht, sondern auch die Ungleichartigkeit (die „Differenzirung") der Steinkohlensubstanz selbst, welche bei Kohlen gewisser Flötzpartien (namentlich den Gaskohlen) höchst auffällig zu Tage tritt. Die Kohlen der genannten Gattung bestehen häufig aus zwei parallel gelagerten verschiedenen Kohlenarten, welche der Kohle im Ganzen ein — von der allgemeinen Schieferstructur abgesehen — gestreiftes Ansehen geben.

Die eine der beiden Kohlenarten [1]), die „Glanzkohle", besitzt Glasglanz und grosse Spaltbarkeit, die andere dagegen, die „Mattkohle", ist höchstens schwach fettglänzend und besitzt keine Spaltbarkeit. Meist ist sie von feinen Glanzkohlenschnüren durchzogen und geht, wo diese mehr und mehr zurücktreten, in die typische Cannelkohle über. Die Mattkohle ist öfter aschenhaltiger, als die Glanzkohle (während das Umgekehrte weit seltener der Fall ist) und wird wegen der äusseren Aehnlichkeit mit Brandschiefer nicht selten mit diesem verwechselt. Sie ist fast ausnahmslos reicher an flüchtigen Bestandtheilen (an s. g. „disponiblem Wasserstoff") als die Glanzkohle und daher die für die Gaserzeugung werthvollere. Zu diesen beiden Hauptkohlenarten gesellt sich noch eine dritte: die leicht zerreibliche abfärbende „Faserkohle", welche, ihrem Aussehen entsprechend, auch den Namen „mineralische Holzkohle" führt. Auf diese ist, obwohl sie nur einen geringen Bruchtheil der ganzen Kohlenmasse ausmacht, bei der Probenahme doch insofern Rücksicht zu nehmen, als sie sich wegen ihrer Weichheit in der Feinkohle in grösseren Mengen vorfindet. Die „Faserkohle" wird

---

[1]) Vergl. Muck, Grundzüge und Ziele der Steinkohlen-Chemie, Cap. V S. 31 ff.

l selbst nicht backend oder sinternd, als unliebsame Begleiterin der :kkohle angesehen, da sie die Erzeugung grösserer Koksstücke erwert.

Eine allgemein gültige Norm für die Probenahme kann nicht auftellt werden. An der Gewinnungsstelle lässt sich leicht eine gute rchschnittsprobe durch Heraushauen eines Schlitzes quer durch die chtigkeit eines Flötzes erhalten, wobei man sich vor Verunreinigung : Probe durch „Nachfall" nach Möglichkeit zu hüten hat. Der Probeıme von Halden oder Waggons stehen erheblichere Schwierigkeiten gegen, zumal wenn das Fördergut sehr stückreich, oder gar ein unichmässiges Gemenge von Kohlen verschiedener Flötze ist. Je genauer Probenahme erfolgen soll, desto grössere Mengen müssen in Arbeit nommen werden.

Bei Probeziehen von Koks ist die sehr ungleiche Dichte von ttel-, Fuss- und Kopfschicht zu berücksichtigen, ferner auch der Umnd, dass die äusseren Theile in Folge von Abbrand nicht unerheblich chenreicher zu sein pflegen als die inneren. Man wird daher von den ulenförmigen Stücken, in welche die Koks in der Regel spalten, die obe möglichst durch Längstheilung gewinnen, noch besser aber die getheilten Stücke zerkleinern.

Zerkleinerung. Wenn nicht grössere Zerkleinerungsvorrichngen zu Gebote stehen, durch welche die ganze zuerst erhaltene osse Probe auf einen ziemlichen Feinheitsgrad gebracht und gemischt erden kann, so breitet man dieselbe nach vorläufiger Zerkleinerung ıd gehörigem Durchschaufeln flach aus, bringt sie durch systematisch rtgesetzte Theilung auf ein immer kleineres Quantum, welches schliessch auf den für die Untersuchung erforderlichen Feinheitsgrad gebracht ird. Bei Torf und lignitischen Braunkohlen wird dies oft nur durch chneiden oder Raspeln gelingen, während man bei spröden Materialien Steinkohle, dichter Braunkohle, Koks) mit jeder Stossvorrichtung oder Mühle, mit oder ohne Zuhülfenahme von Sieben, den gewünschten Zweck erreicht. In jedem Falle ist sorgfältig darauf zu achten, dass von dem mit der Zerkleinerung beauftragten Arbeiter auch die ganze Probe in Pulver verwandelt wird und nicht etwa der Zerkleinerung mehr widerstehende Antheile des Probegutes beseitigt werden. Ebenso ist eine Verstäubung thunlichst zu vermeiden, da auch hierdurch eine theilweise Separation verschieden zusammengesetzter Bestandtheile (s. oben Faserkohle) bewirkt werden kann [1]). Weit empfehlenswerther als Mörser, namentlich zur Bewältigung grösserer Massen und für den viel härteren Koks sind Hartgussplatten von etwa 1 qm Fläche, 3 cm Dicke und mit angegossenem

[1]) Für spröde, jedoch nicht all zu harte Materialien (wie Koks) sehr npfehlenswerthe, leicht zu handhabende, reinlich und geräuschlos arbeitende ühlen werden von Peugeot frères in Valentigney verfertigt.

verstärkendem Rand und Diagonalleisten versehen. Auf solchen Platten, welche zugleich zum Durchmischen und Ausbreiten dienen, zerkleinert man mittelst eines Hartgussstempels von etwa 10 qcm Bodenfläche und 6 cm Dicke das Probegut, welches dann zweckmässig durch eine nudelholzartig beschaffene Hartgusswalze auf weiteren Feinheitsgrad gebracht wird.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Dieselbe geschieht unter Anwendung von Alkohol, weil derselbe das Material leicht benetzt, die Entfernung eingeschlossener Luft daher keine Schwierigkeiten bietet und weil das störende Obenaufschwimmen von Substanz vermieden wird.

Ein sehr empfehlenswerther Apparat ist der von Dr. Geissler (Bonn) construirte und von demselben zu beziehende Pyknometer. Der Stöpsel der mittleren weithalsigen Oeffnung trägt einen Thermometer. Der zweite engere, ebenfalls durch eingeschliffenen Stopfen verschliessbare Hals ist mit einer Marke versehen, welche den jedesmaligen Stand der zum Versuch dienenden Flüssigkeit bezeichnet. Die zur Bestimmung erforderlichen Daten sind: 1) Das Gewicht des mit Alkohol gefüllten Instrumentes $= p$, 2) das Gewicht des Alkohol und Substanz enthaltenden Instrumentes $= P$, 3) das Gewicht der Substanz $= S$, 4) das specifische Gewicht des zum Versuch dienenden Alkohols $= A$. Das specifische Gewicht der Substanz ergiebt sich aus der Gleichung:

$$G = \frac{S}{(p + S) - P} \cdot A.$$

(Man bestimmt das Gewicht S durch Wägen der die Substanz als grobes Pulver enthaltenden Röhre vor und nach dem Einfüllen in den Pyknometer.)

Bestimmung der Feuchtigkeit, der Hygroskopicität und des Imbibitionsvermögens. Da aus den rohen Brennstoffen, namentlich Stein- und Braunkohlen, schon bei niedrigen Wärmegraden Kohlenwasserstoffe entbunden werden, so darf die Trocknung der feingepulverten Substanz nicht bei einer 100° übersteigenden Temperatur geschehen und auch dann nicht allzu lange fortgesetzt werden. Bei lange fortgesetztem und stärkerem Erhitzen kann eine durch Sauerstoffaufnahme bedingte Gewichtszunahme eintreten. (Von der dadurch herbeigeführten Veränderung der Steinkohlen hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen wird weiter unten die Rede sein.)

Gepulverte Steinkohlen enthalten in lufttrockenem Zustande selten mehr als 2, höchstens 3 Proc. Feuchtigkeit, zu deren Austreibung drei- bis vierstündiges Erhitzen (auf 100°) ausreichend ist.

Bei Braunkohlen und Torf, welche in staubtrockenem Zustande bis 20 Proc. Feuchtigkeit enthalten können, ist das Trocknen länger fortzusetzen und nach 5 bis 6 Stunden wiederholtes Wägen räthlich. Bei genauen Feuchtigkeitsbestimmungen, wie sie neben der Elementaranalyse

ıszuführen sind, ist die Wägung von 1 bis 2 g zwischen zwei gut :hliessenden Uhrgläsern vorzunehmen, da Kohle und Torf in getrockne-:m Zustande mehr oder weniger hygroskopisch sind.

Trockener Koks ist sehr wenig hygroskopisch und nimmt aus mit euchtigkeit gesättigter Luft nicht mehr als etwa 2 Proc. davon auf; anz nass sich anfühlende Koks verlieren als grobes Pulver beim lossen Liegen an der Luft innerhalb 12 bis 24 Stunden ihre Feuchtigeit bis auf 1 Proc. und weniger. Hierauf ist bei der in der Praxis ei Verladung und Abnahme) häufig vorkommenden Bestimmung des ıicht hygroskopischen) beim Ablöschen aufgesaugt gebliebenen Wassers Imbibitionswassers) Rücksicht zu nehmen. Die Koksproben, in elchen Wasserbestimmungen vorgenommen werden sollen, dürfen weder ınge aufbewahrt, noch weiter als bis auf etwa haselnussgrosse Stücke ırkleinert werden. Die Nässprobe wird am besten mit einer grösseren uantität ausgeführt. Man wägt auf einer 1 cg noch angebenden Wage 00 bis 200 g Koks in einer tarirten Porcellanschale ab und erhitzt ıngere Zeit auf einem Luft- oder Sandbade, dessen Temperatur auf twa 200° steigen darf, da hierbei ausser Wasser nichts ausgetrieben ird und bestimmt die Gewichtsabnahme nach dem Erkalten. Auf die ngleichartigkeit der Koks wurde bereits auf Seite 25 aufmerksam emacht. Der verschiedenen Dichtigkeit der einzelnen Partien entpricht sehr verschiedene Wasseraufnahmefähigkeit, wie folgender Verıch zeigt.

Annähernd gleich grosse (faustgrosse) gewogene Stücke wurden ½ Stunde lang in heissem Wasser untergetaucht, sodann auf Trichtern btropfen gelassen, nach verschiedenen Zeiträumen wurde der Wasserehalt — also das jedesmalige Mehrgewicht gegen die trockenen Koks — estimmt. Das Ergebniss war folgendes:

	Dichte Koks	Schaumkoks (Kopfstück)
	enthielten nach:	
1 Stunde =	13,10 Proc. Wasser	31,96 Proc. Wasser
12 Stunden =	9,53 „ „	26,23 „ „
36 „ =	7,64 „ „	17,22 „ „

Es kann unter Umständen von Interesse sein, bei Kohle und Torf lie Aufnahmefähigkeit für wirklich hygroskopisches Wasser :u kennen. Man ermittelt dieselbe in der Weise [1]), dass man entweder lie bei 100° getrocknete Substanz in eine theilweise mit angefeuchtetem 'apier gefüllte Glocke bringt und darin bei 15° C. verweilen lässt, bis eine Gewichtszunahme mehr erfolgt, oder dass man die Gewichtsabnahme er mit Feuchtigkeit gesättigten Substanz durch Trocknen bei 100° beimmt. Die Temperatur des Raumes, in welchem die Versuche ausgeführt

[1]) Richter, Preussische Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, ', 87.

werden, muss stets nahezu die gleiche bleiben, da sich andernfalls Wasser auf der Substanz niederschlägt.

Es ist zu berücksichtigen, dass unreine d. h. an thonigen Aschenbestandtheilen reiche Kohlen beträchtlich mehr Wasser aufnehmen als reine Kohle.

Bestimmung der Asche[1]. Unter „Asche" ist hier nicht der beim Verheizen verbleibende, noch unverbrannte Kohlensubstanz enthaltende (wenn geschmolzen auch wohl Schlacke genannte) Rückstand — also nicht die „praktische Asche" — verstanden, sondern die Summe der bei vollständiger Verbrennung verbleibenden Mineralsubstanzen. In kohlenfreier Asche können folgende mineralische Verbindungen enthalten sein: 1. Freie (in Alkalicarbonaten und -Hydroxyden theilweise lösliche) Kieselsäure, 2. Eisenoxyd, [3. Manganoxyde (in Steinkohlenaschen selten)], [4. Baryum, als Sulfat bis jetzt wohl nur in schlesischen Kohlenaschen nachgewiesen], 5. Aluminium, als Silicat, 6. Eisenoxyd, als Silicat, 7. Calcium, als Silicat, 8. Magnesium, als Silicat, 9. Alkalien, als Silicate, 10. Eisenoxydsulfat, 11. Calciumsulfat, [12. Baryumsulfat] (s. 4), [13. Calciumcarbonat], [14. Magnesiumcarbonat], [15. Eisenoxydphosphat], 16. Calciumphosphat, 17. Calciumsulfid, 18. Eisensulfid.

Je nach Dauer und Grad der Erhitzung und Luftzuführung können mehrere, auch mit dem gleichartigsten Material vorgenommene Aschenbestimmungen Abweichungen zeigen, welche sich daraus erklären, dass 1. Calciumcarbonat mehr oder weniger in Oxyd, in Sulfat oder Silicat verwandelt wird, 2. Sulfate in wechselnder Menge zu Sulfiden reducirt werden, 3. Sulfide Schwefel verlieren oder in Sulfate übergehen und diese wiederum Schwefeltrioxyd verlieren und Oxyde zurücklassen. — Differenzen von mehr als 0,2 Proc. sind bei gleichartigen Proben nur bei aussergewöhnlich schwefelreichen (6 Proc.) Kohlen zu erwarten. Sonst schwanken die Aschenresultate, wenn nur die Einäscherung unter Vermeidung jeglicher Verluste geschieht und eine vollständige ist, innerhalb engerer Grenzen.

Diesen beiden Bedingungen ist sehr leicht zu genügen bei Torf und Braunkohlen, welche leicht entzündlich und wenig oder nicht backend, bei gelindem Erhitzen ins Brennen gerathen und oft zunderartig verglimmen. Ganz anders verhalten sich fast alle Steinkohlen, welchen, selbst in feiner Pulverform angewandt, beim Beginn des Erhitzens ein „Spritzen" eigen ist. Es ist dies eine Verlustquelle, welche man entweder durch Vornahme der Einäscherung (von 1 bis 3 g) im bedeckten Tiegel oder in einer flachen Platinschale und durch sehr vorsichtiges Anwärmen der aufs Feinste gepulverten Probe über sehr kleiner Flamme (Bunsen'schen Flammenverbreiter) oder auf einem langsam zum Glühen erhitzten Eisenblech umgeht. Durch diese anfänglich nur

[1] Vergl. Dr. F. Muck, Ueber Steinkohlenasche. Ad. Stumpf, Bochum 1878.

hwache Erhitzung wird nicht nur dem Verluste durch Spritzen vorbeugt, sondern bei backenden Kohlen auch die Entstehung von Koks ermieden. Ist die Koksbildung einmal eingetreten, so gelingt das völlige inäschern über der Glühlampe nur sehr schwer. Jede (noch so stark ackende) Kohle büsst durch die bei längerer schwacher Erhitzung erlgende Entgasung (und Sauerstoffaufnahme) die Fähigkeit zu backen änzlich ein, und lässt sich dann bei meist nur schwacher Glühhitze erhältnissmässig rasch einäschern. — Bei Anwendung von Muffelöfen st es aus den erwähnten Gründen räthlich, die Kohlenproben in die alte Muffel einzusetzen und dann langsam anzuwärmen. Etwaige unverbrannt gebliebene Antheile lassen sich unschwer durch Befeuchten mit Alkohol, welcher die Asche leicht benetzt und durch Abbrennen sich equem wieder entfernen lässt, als schwarze oben schwimmende Partikel rkennen. Das Befeuchten mit Alkohol bietet auch noch den weiteren, nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass die oft sehr locker liegende Asche sich nach dem Befeuchten an die Wandungen des Glühgefässes fester anlegt, wodurch die völlige Veraschung erheblich beschleunigt wird. Ohne Beachtung vorstehender Vorsichtsmaassregeln erhält man leicht viel zu hohe Resultate[1]). Im Muffelofen sind Porcellangefässe anwendbar. Man vermeide beim Arbeiten mit Gaslampen ein Berussen der Platingefässe und, wenn eine Berussung eingetreten ist, das Abreiben dieser Stellen, ohne das Gewicht des Gefässes (nach Wägung mit der Asche) zu controliren. An den Stellen nämlich, wo sich durch Dissociation von Kohlenwasserstoffen Kohlenstoff (Russ) abgeschieden hat, tritt eine Disgregation des Platins ein, was sich durch Bildung eines schwarzgrauen, aus feinpulverigem Platin bestehenden Beschlages zu erkennen giebt. Die durch Abreiben desselben veranlasste Gewichtsabnahme kann sehr erheblich sein. Es versteht sich von selbst, dass man bei zweifelhaftem Aussehen von Aschen sich durch wiederholte Wägungen der Gewichtsconstanz versichert. Manche Brandschieferpartikelchen behalten hartnäckig eine dunkle Farbe und verlieren nach heftigem und anhaltendem Glühen nicht merklich an Gewicht.

Bei Aschenbestimmung in Koks hat man keinerlei Verluste vorgedachter Art zu befürchten. Die Veraschung erfordert jedoch eine viel bedeutendere Hitze als bei Kohlen und ist deshalb Einäscherung in der Muffel[2]) (Fig. 2, a. f. S.) vorzuziehen. In Ermangelung eines Muffelofens führt man das in einem Schiffchen befindliche Kokspulver in ein Verbrennungsrohr ein und verbrennt dasselbe im Sauerstoffstrome.

Nach J. Löwe (Zeitschr. f. anal. Chemie **20**, 223) ist auch das folgende Verfahren der Einäscherung im Tiegel empfehlenswerth.

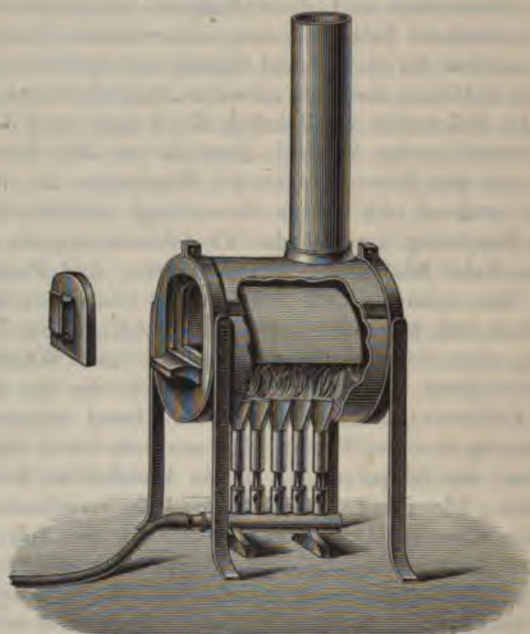
---

[1]) Belege dafür vergl. Muck, Ueber Steinkohlenasche etc. S. 10.

[2]) Sehr zweckmässige, durch Gas heizbare Muffelöfen werden in Frankreich verfertigt und seit einigen Jahren auch in Deutschland (Marquart's Lager chemischer Utensilien — C. Gerhardt — in Bonn) zum Preise von 50 Mark verkauft.

Man versieht einen schwach gewölbten Deckel aus gebranntem Thon (auch wohl Asbestpappe, Ref.) von 12 bis 14 cm Durchmesser in der Mitte mit einem Kreisausschnitt, in welchen sich der Platintiegel bis zu $^3/_4$ seiner Höhe möglichst schliessend einsetzt. Den Dekel stellt man schräg auf den Glühring in solcher Höhe, dass der Bodenrand des dann eingelegten Tiegels oben von der Spitze des inneren Flammenkegels berührt wird, während der äussere Flammentheil den Tiegel umspült. Bei solcher Anordnung strömen die heissen Gase grossentheils mit der

Fig. 2.



Neigung des Deckels nur unter schwächerer Strahlung nach dessen Peripherie unterhalb ab, während die äussere Luft in paralleler Richtung oberhalb des Tiegels zufliesst. Bei der beschriebenen Einäscherungsart ist auch die Gefahr des Emporwirbelns und Verlustes leichter Kohlen- oder Aschentheile durch den Auftrieb der Gase sehr eingeschränkt.

Analyse der Asche. Für die Praxis ist die Kenntniss der Zusammensetzung der Kohlen- und Koksasche in besonderen Fällen von Wichtigkeit. Wie verschieden dieselbe bei Steinkohlen- resp. bei Koksaschen überhaupt sein kann, zeigen die nachfolgenden Beispiele:

	a.	b.	c.	d.	e.
ieselsäure . .	60,230	45,130	27,365	10,639	1,700
honerde . . .	31,360	22,470	22,552	15,224	2,210
isenoxyd . . .	6,360	25,830	46,900	51,366	60,790
alk	1,080	2,800	2,686	12,298	19,220
lagnesia . . .	0,350	0,520	—	6,702	5,030
ali	0,110	0,600	0,300	n. best.	0,350
latron	—	0,280	0,237	„	0,080
chwefelsäure .	0,240	2,370	Spur	2,103	10,710
hosphorsäure .	n. best.	n. best.	0,541	0,390	n. best.
	99,730	100,000	100,583	98,722	100,090

Aus der Nebeneinanderstellung der nachstehenden Steinkohlenasche-lysen 1. bis 4. — Kohlen von vier über einander liegenden Flötzen selben Zeche — ist ferner die wechselnde Zusammensetzung der he von Kohlen derselben Lagerstätte zu ersehen.

	1.	2.	3.	4.
ieselsäure . .	27,365	10,639	6,676	4,656
honerde . . .	22,552	15,224	14,127	7,651
isenoxyd . . .	46,900	51,366	74,800	55,422
alk	2,686	12,985	3,121	21,372
agnesia . . .	—	6,702	—	9,823
ali	0,300	n. best.	n. best.	n. best.
atron	0,237	„	„	„
hwefelsäure .	Spur	2,103	Spur	0,820
osphorsäure .	0,541	0,390	0,534	0,464
	100,583	99,409	99,258	100,208

Die Zusammensetzung der Asche hat nicht nur Bedeutung

1) für die keramische und solche Industrien, bei welchen feuerfeste Producte eine Rolle spielen, sondern auch
2) hinsichtlich des Verhaltens der Kohlen (-Aschen) auf dem Rost, und endlich
3) für die Kokserzeugung.

Im ersten Falle kommen hauptsächlich die die Strengflüssigkeit trächtigenden Aschenbestandtheile in Frage, im zweiten die Aschen-nmensetzung im Ganzen. Aschen, welche hauptsächlich aus Kiesel- und Thonerde bestehen, verschlacken nicht auf dem Rost, während res bei Kohlen eintritt, deren Aschen neben Kieselsäure und Thon- eine gewisse Menge Eisenoxyd, namentlich aber viel Kalk enthalten. m Uebelstande kann man, wenn man in der Wahl der Kohlen nicht unbeschränkt ist, nur dadurch abhelfen, dass man auf Grund von enanalysen die geeignete Mischung von Kohlen (verschiedener en oder verschiedener Flötze derselben Grube) vornimmt, oder ensorten (mit sehr kalkreichen Aschen z. B.) ganz ausschliesst.

Im dritten Falle kann der Gehalt an Eisenoxyd, Kalk und Magnesia insofern von Bedeutung sein, als diese Bestandtheile, wenn in grösserer Menge vorhanden, einen erheblichen Theil der sonst sich verflüchtigenden Schwefelmenge zurückhalten, welch' letztere sowohl dem Schwefelkies als auch dem in der Kohle als sog. organischer Schwefel enthaltenen entstammt. Namentlich die nicht als Schwefelkies in den Kohlen enthaltenen Eisenverbindungen können einen hohen Schwefelgehalt der Koke bedingen.

Die Analyse der Aschen geschieht nach den für Silicate gebräuchlichen Methoden. Viele Aschen sind schwer aufschliessbar und daher in sehr fein geriebenem Zustande anzuwenden. (Die etwa nöthige Schwefelsäurebestimmung nimmt man zweckmässig mit einer besonderen Portion Asche nach der, Ztschr. f. anal. Chemie **7**, 416 beschriebenen, Methode vor, welche darin besteht, dass man die Substanz im geräumigen Platintiegel nicht mit der sonst üblichen Menge sondern nur dem gleichen Gewicht Salpeter und Soda während $^1/_2$ Stunde in gelindem Schmelzen erhält. Die durch heisses Wasser leicht erweichende und zu Pulver zerfallende Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.)

Bestimmung des Schwefels. Dieselbe geschah bis vor nicht langer Zeit fast ausschliesslich durch Verpuffen der Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und Soda im Platintiegel, Auslaugen der Schmelze u. s. w. Diese Methode ist umständlich, zeitraubend und mit kaum zu vermeidenden Verlusten bei dem portionsweisen Eintragen in den glühenden Tiegel verknüpft. Die sehr sinnreiche Methode von A. Sauer[1]) (Verbrennen im Sauerstoffstrome und Aufsaugen der SO_3 in Bromsalzsäure) liefert bei richtiger Ausführung sehr gute Resultate, ist aber complicirt. Allen Anforderungen in Bezug auf Genauigkeit der Resultate und Bequemlichkeit der Ausführung entspricht die nachstehend beschriebene

Methode von Eschka[2]). 0,5 bis 1 g der feingepulverten Substanz werden mit der $1^1/_2$fachen Menge eines innigen Gemisches von 2 Thln. gebrannter Magnesia und 1 Thl. wasserfreier Soda im Platintiegel mittelst eines Glasstabes gemengt, der unbedeckte Tiegel wird in schiefer Lage so erhitzt, dass nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. Die durch öfteres Umrühren mit einem Platindraht zu unterstützende Verbrennung wird kaum länger als eine Stunde dauern. Die Beendigung derselben giebt sich durch den Uebergang der grauen Farbe des

---

1) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. **12**, 32 u. 178 und **14**, 16.

2) Oesterr. Zeitschr. **22**, 11. Chem. Centralbl. [3. Folge] **5**, 301. Zeitschr. f. anal. Chem. **13**, 344.

emenges in gelblich, röthlich oder bräunlich zu erkennen. Eschka npfiehlt, das erkaltete Gemenge noch mit 0,5 bis 1 g Ammonnitrat 5 s 10 Minuten bei aufgelegtem Deckel zu erhitzen. Letztere Operation st zum Zweck, etwa vorhandenes Sulfid oder Sulfit in Sulfat überzuıhren. Das erkaltete Gemenge wird mit kochendem Wasser ausgezogen nd die filtrirte Lösung nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure ochend mit Baryumchlorid gefällt u. s. w. — Der Behandlung mit mmonnitrat ist (nach Fresenius) das Auflösen des Tiegelinhaltes in romsalzsäure und Fällen der so erhaltenen filtrirten Lösung vorzuziehen. och zweckmässiger verfährt man folgendermaassen: Die nur mit Magsia und Soda geglühte Masse übergiesst man mit heissem Wasser und tzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erheint, kocht, decantirt durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser ıs. Der wässerige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Entirbung (Verjagung des Broms) gekocht und hierauf mit Baryumchlorid efällt. Um Verstäubung (durch Kohlendioxydentwickelung) beim Glühen u vermeiden, wende man gut gebrannte Magnesia an. Sollte letztere sowohl ie die Soda nicht genügend schwefelsäurefrei zu beschaffen sein, so ist der chwefelsäuregehalt der Mischung zu bestimmen und bei der Verwendung ie nöthige Correction anzubringen. — Die Anwendung einer Weingeistımpe ist schlechterdings nothwendig, die einer Leuchtgasflamme durchus zu verwerfen [1]). — Wenn beim Befeuchten des geglühten Gemenges chwarze Partikel sichtbar werden (was jedoch nur bei nicht genügend ein gepulvertem Koks vorkommen dürfte), so muss der ausgewaschene ückstand nochmals wie anfänglich behandelt werden.

Der Schwefel ist in den Koks keineswegs immer als Schwefeleisen, a überhaupt nicht immer als Sulfid enthalten, da von Kokssorten mit leichem Schwefelgehalt die einen beim Behandeln mit Salzsäure bedeuende Mengen Schwefelwasserstoff, die anderen dagegen kaum Spuren avon entwickeln, also auch durch Salzsäure keine Entschwefelung ereiden. Im letzteren Falle stammt der im Koks enthaltene Schwefel von „organischem" Schwefel der Kohle und bleibt im Koks grossentheils urück, gerade so wie der Stickstoff, der beim Verkoken nur zum kleinen Theil verflüchtigt wird.

Bestimmung des Phosphors. Die Bestimmung des Phosphors wird seit der in neuerer Zeit gesteigerten Stahlproduction, welche den

[1]) Den überall noch käuflichen altmodischen Berzeliuslampen ist die von v. Reinhardt erfundene und in Fresenius' Zeitschrift 1884, Seite 40 beschriebene vorzuziehen. Dieselbe hat nur einen kleinen Behälter für Spiritus, dessen Niveau durch eine automatische Zuflussvorrichtung constant erhalten wird. Diese sehr schwerfällige Vorrichtung lässt sich durch eine einfache von einem Stativring getragene Flasche ersetzen, in deren Stopfen ein schräg abgeschnittenes Glasrohrstück eingepasst ist, welches man dem gewünschten Niveau entsprechend in den Spiritusbehälter eintauchen lässt. (Die Lampe ist bei dem Erfinder selbst [Duisburg-Hochfeld] und bei C. Gerhardt in Bonn käuflich.)

möglichsten Ausschluss phosphorhaltigen Materiales bei Erzeugung des Eisens (wenn es nicht speciell phosphorreiches „Thomaseisen" ist) erheischt, in **Steinkohlen** und **Koks** häufig ausgeführt. Aus Steinkohlen lässt sich die gesammte Phosphorsäure direct mit Salz- oder Salpetersäure ausziehen, doch wird man bei aschenarmen Kohlen vorziehen die Phosphorsäure in der Asche zu bestimmen, da das Ausziehen von 50 bis 100 g Kohle nicht mühelos ist. Um den Phosphorgehalt der Kohle oder des Koks aus dem der Asche berechnen zu können, ermittelt man den Aschengehalt durch Einäscherung von so viel Kohle oder Koks, dass man 1 bis 2 g Asche erhält. Die Veraschung geschieht am besten in der Muffel, in welche man die Substanz zweckmässig auf einem Stück Platinblech mit aufgebogenen Rändern einführt. Nachdem man sich von der vollständigen Veraschung überzeugt, lässt man die Asche in einem verschlossenen Röhrchen erkalten, digerirt 1 bis 2 g derselben in einer Porcellanschale längere Zeit mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade und verdampft zur Trockne. Den erhaltenen Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, giebt nach einigem Stehen kaltes Wasser (100 bis 150 ccm) hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, lässt absitzen und filtrirt. Die salzsaure Lösung verdampft man unter mehrmaligem Zusatz von Salpetersäure bis nahe zur Trockne, nimmt mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und spült in ein Becherglas. Die nur noch wenig Chlorid enthaltende Lösung versetzt man mit Ammonnitrat und einem Ueberschuss von Ammoniummolybdatlösung, erwärmt auf 50 bis 60°, bringt den gelben Niederschlag auf ein Filter und wäscht denselben mit einer Lösung von 2 Thln. Ammoniumnitrat in 20 Thln. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure so lange aus, bis das Waschwasser durch Ferrocyankalium kaum mehr gefärbt wird. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man den gelben Niederschlag auf dem Filter durch Uebergiessen mit Ammoniaklösung und fällt aus dem Filtrat durch Hinzutröpfeln von Magnesiamixtur[1]) Ammonium-Magnesiumphosphat. Dieses wird nach zweistündigem Stehen abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) ausgewaschen. Den noch feuchten Niederschlag trocknet man langsam im Platintiegel, äschert das Filter darauf ein und glüht etwa 10 Minuten heftig. 1 Thl. Pyrophosphat enthält 0,27928 Phosphor.

Man hat nicht zu besorgen, dass beim anfänglichen Behandeln der Asche (Eisen-) Phosphat ungelöst bleibt. Darauf bezügliche Versuche ergaben stets das Gegentheil, selbst wenn ein augenscheinlich sehr eisenhaltiger Rückstand verblieben war (Muck).

Bestimmung der Koksausbeute (Verkokungsprobe). Die Bezeichnung „Koksausbeutebestimmung" oder „Verkokungsprobe" ist die allgemein gebräuchliche, obgleich die Methode auch auf nicht backende

---

[1]) 110 kryst. Magnesiumchlorid, 140 Salmiak, 300 Ammoniak von 0,91 specif. Gew. und 700 Wasser.

nstoffe Anwendung findet. Es ist also unter der Bezeichnung
ıung des nicht vergasbaren Rückstandes verstanden, welcher
, wenn gepulverte Kohle in einem verschlossenen (Platin-)
ınge erhitzt wird, als zwischen Tiegelwand und Deckel noch
Gase entweichen. Von den Aufschlüssen, welche das Ergeb-
erkokungsprobe" auch über die Natur von Brennmaterialien
he nicht zur Erzeugung von Koks dienen, wird im nächsten
Elementaranalyse) die Rede sein. Die Menge des unvergas-
standes drückt für Kokskohlen zunächst die Maximalausbeute
ıs. Begreiflicher Weise wird diese maximale (sogenannte
) Ausbeute in der Praxis (bei gut ausgebrannter Charge)
ıicht, es bleibt vielmehr bei gut geleitetem Betriebe die prak-
eute um 5 bis 6 Proc. hinter der theoretischen zurück.
erausbeute ist zunächst durch den im Grossen unvermeid-
and verursacht und kann überdies auch von der Ofencon-
ıd der Art der Ablöschung beeinflusst sein. Nächst der
bei Backkohlen verbleibenden Koksrückstandes ist es auch
fenheit desselben, welche die Beurtheilung der Kohlen hin-
rer Verwendbarkeit leitet. Da aber Menge und Beschaffen-
abhängig sind von den Verhältnissen, unter welchen die
vorgenommen wird, so muss letztere stets unter gleichen
n geschehen. Die Regeln, welche bei der Bestimmung der
te zur Erzielung constanter Resultate bei ein und derselben
gt werden müssen, sind folgende [1]).
ende an: 1) Nicht über 1 g (und weniger bei stark sich auf-
Kohlen), 2) Flammen von nicht unter 18 cm Höhe (einfacher
ner mit aufgesetztem Schornstein), 3) dünnes Drahtdreieck,
tand des Tiegelbodens von der Brennermündung, 5) Tiegel
Oberflächenbeschaffenheit, 6) Tiegel von mehr als 3 cm Höhe
ılähenden Kohlen, 7) man erhitze bis zum völligen Ver-
eglicher Flamme zwischen Deckel und Tiegelwand. Die An-
) rechtfertigt sich von selbst; die übrigen (1 bis 6) durch die
dass man (mit ein und demselben Material) für Koksausbeute
hem und genügend starkem Erhitzen constante Zahlen erhält.
s erhöht sich die Koksausbeute um 2 bis 5 Proc. Speciell
rungen 1) und 6) sind durch den Umstand begründet, dass,
tark blähenden Kohlen ein Anbacken des Koksrückstandes
geldeckel (oder gar die Tiegelwandung) stattfindet, die Ent-
unvollständige ist. Wenn diese überhaupt zu langsam und
g erfolgt, lässt sich auch der Endpunkt (Verschwinden der
cht scharf erkennen. Bei normalem Verfahren bleiben die
gen meist weit unter 1 Proc. Stärkeres Erhitzen (z. B. über

---

es hierüber s. „Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen"
Muck, S. 12 ff. Bonn 1876. Max Cohn und Sohn.

der Gebläselampe) erniedrigt die Koksausbeute nur unerheblich einmal durch schwächeres Erhitzen erhaltener Tiegelkoks nimmt d nachfolgendes stärkeres Glühen nur sehr wenig an Gewicht ab.

Ob sehr schwer backende Kohlen überhaupt noch in geringem G schmelzbar sind, lässt sich in der Weise feststellen, dass man die pulverte Kohle auf ein Stückchen Seidenpapier schüttet, dieses zu ei Beutel formt, denselben in den bereits stark glühenden Platintiegel w letzteren verschliesst und bis zum Verschwinden der Flamme weiter hitzt. Den beschriebenen Versuch kann man natürlich auch quan tativ ausführen, wobei man zuvor das Gewicht der Kohle eines gl grossen Seidenpapierstücks bestimmt und vom Gewicht des Verkoku rückstandes (Koks und Papierkohle) in Abzug bringt. (Sehr ma [anthracitische] Kohlen entwickeln bisweilen gar keine mit deut sichtbarer Flamme brennende Gase.)

Classification der Steinkohlen nach der Koksausbe Auf die Koksausbeute (im weiteren Sinne) lässt sich eine Classifica der Steinkohlen gründen, doch sind die Zahlengrenzen, welche Gruppirung zu Grunde liegen, nicht für alle Kohlenbecken dieselbe So liegt die Koksausbeute gut backender, d. h. wirklich noch zur kokung gelangender und als Schmiedekohlen geschätzter westfä scher Kohlen zwischen 70 und 87 Proc., die der „Flamm-“ „Gaskohlen“ wenig über 70 und darunter (bis auf 56 Proc. „Cannel“) und die der Sinter- und Sandkohlen zwischen 87 und 93 P

	Koksausbeute im Max.	Min.
Die backenden Saarkohlen geben . .	70	61
„ „ Sinterkohlen „ . . .	70,8	59,5
„ Sinterkohlen geben	73	56,4
„ gesinterten Sandkohlen geben . .	69,9	50,9
„ Sandkohlen geben	81,9	59,9

Classification der Steinkohlen nach der Beschaffen der Verkokungsrückstände. Auch nach der äusseren Beschaffen der Verkokungsrückstände lassen sich die verschiedenen Kohlensorte einer für die Technik werthvollen Weise gruppiren. Eine solche A. Schondorff herrührende Classification ist die nachstehende[2]).

[1]) Unter der Koksausbeute ist in diesem Falle die der aschenfreien K verstanden; dieselbe berechnet sich nach der Formel:

$$C' = \frac{(C - A) \cdot 100}{100 - A},$$

wobei C' die Koksausbeute der aschenfreien, C die der aschenhaltigen u den Aschengehalt bedeutet.

[2]) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussi Staate. Bd. XXIII, S. 135.

Die freie Oberfläche des im Platintiegel aus fein gesiebtem Kohlen-
lver hergestellten Kokskuchen zeigt sich:

mh
mandig, } schwarz { überall oder doch bis nahe zum Rande locker: I. Sandkohle;
fein gesintert, nur in der Mitte locker: II. gesinterte Sandkohle;
überall fest gesintert: . . . III. Sinterkohle;

n und fest, knospenartig aufbrechend: IV. backende Sinterkohle;
t, metallglänzend und fest: . . . . V. Backkohle.

Zur Einschaltung der beiden Mittelstufen: II. (gesinterte Sandkohle) IV. (backende Sinterkohle) giebt der Umstand Veranlassung, dass i dem continuirlichen Uebergange, welcher von den Sandkohlen durch Sinterkohlen zu den Backkohlen besteht, fast unmöglich scheint, eine arfe, leicht unterscheidbare Begrenzung der drei Hauptgruppen aufden. Diese Mittelstufen erhalten daher diejenigen Kohlen, welche seits die Eigenschaften der Sandkohlen mit denen der Sinterkohlen, rerseits diejenigen der Sinterkohlen mit denen der Backkohlen verden und so einen Uebergang von der einen zur anderen Kohlenppe bilden. Während die Kokskuchen der Sandkohlen — wenn sie t zerfallen — stets, und auch meistens die der gesinterten Sandlen, eine ebene ununterbrochene Oberfläche besitzen, ist dieselbe bei Kuchen der sinternden Gaskohlen fast immer durch radiale Sprünge r oder weniger zerrissen. Bei der backenden Sinterkohle zeigt sich on eine Neigung zum Aufblähen, welche aber nur ein scharfkantiges, enblätterartiges Aufspringen der Oberfläche bewirkt. Bei den kkohlen ist diese Oberfläche stets mehr oder weniger aufgegangen d ihre Unebenheiten zeigen durch die wulstige Abrundung, dass die se vollständig geflossen war.

Beurtheilung der Verwendbarkeit der Kohlen nach der Verkungsprobe. Von den Kohlen der obigen fünf Gruppen eignen sich enigen der Gruppe V. vorzugsweise für die Verkokung, Vergasung d Schmiedefeuerung, und zwar wird man für diese Zwecke Kohlen t möglichst hoher, für die Gasfabrikation solche mit möglichst nieger Koksausbeute wählen. Auch die backenden Sinterkohlen können, ar mit weniger Vortheil, dieselbe Verwendung finden. Die Kohlen r ersten drei Gruppen eignen sich nur zu Flammofen- und Dampfelfeuerung, sowie zum Hausbrand. Die beim Erhitzen schmelzenden hlen, also Back- und Sinterkohlen, blähen sich beim Erhitzen im gel in sehr ungleichem Grade auf[1]). Diese Aufblähungsverschiedenten lassen sich weniger scharf bei normalem, d. h. raschem und

---

[1]) Näheres über diesen Gegenstand s. „Chemische Beiträge zur Kenntniss r Steinkohlen" von Dr. F. Muck, S. 10, 14 und Tafel A.

starkem, als bei schwachem Erhitzen erkennen, wobei man die Flan höhe auf 12 bis 9 cm vermindert oder den Abstand des Tiegelb von der Brennermündung grösser wählt. Die Höhe des aus 1 g selben Kohle enthaltenen Kokskuchens kann beispielsweise betr 14 mm bei starkem und über 30 mm bei schwachem Erhitzen. ersten Falle wird der Kokskuchen eine flachkugelige Gestalt habe letzteren mehr cylindrisch gestaltet sein und den Tiegel mehr weniger ausfüllen; der kleine Kokskuchen wird silberglänzend grosse schwärzlich und sehr viel weniger glänzend sein. — Zwe schiedene Kohlen können bei starkem Erhitzen Kokskuchen von gleicher Höhe liefern, während bei schwachem Erhitzen die eine einen nur sehr wenig, die andere dagegen einen äusserst volumi Kokskuchen giebt. Der Grad der Aufblähung pflegt dem Koksausbr proportional zu sein, namentlich bei einem Ausbringen von über 80 Kohlen von unter 80 Proc. Ausbringen geben nur selten, an flüc Bestandtheilen reiche Kohlen (Gaskohlen) niemals voluminöse K Es kann in erster Linie für den Koksproducenten von prakt Wichtigkeit sein, den Aufblähungsgrad verschiedener Kohlen zu k da eine desto stärkere Erhitzung (neben stärkerer Chargirung) erf lich ist, je stärkere Aufblähung die Kohlen im Tiegel zeigen. H ist auch die Wahl der Ofengattung für eine in Frage kommende K sorte angezeigt, wenigstens für Koksanstalten, auf welchen versch Kohlensorten verkokt werden.

Verkokungsprobe bei nicht zur Kokserzeugung di den Brennstoffen. Es kann in besonderen Fällen von prakti Interesse sein, Menge und Beschaffenheit des nicht flüchtigen A fossiler Brennstoffe kennen zu lernen, welche nicht zur Kokserze dienen.

Als Reductionskohle ist die magere Steinkohle, wenn nic allein anwendbare, so doch aus dem Grunde die vortheilhaftere der „flüchtige“ Kohlenstoff fast nicht, sondern nur der „fixe“ Verkoken zurückbleibende) — beispielsweise beim Leblanc- und hüttenprocess — reducirend wirkt. Als Leblanckohle ziehen tro manche Soda- und Pottaschefabriken backendere (also zugleich reichere“) Kohlen vor, weil bei dieser porösere und leichter ausla Schmelzen erhalten werden.

Manche jüngere Brennstoffe, wie Tertiärkohle, Braunkohle, geben mitunter einen Rückstand, welcher bei nicht sehr sorgfä Luftabschluss Neigung zeigt, sich zu entzünden und theilweise z glimmen. In solchem Falle nimmt man den Tiegel noch sehr hei der Flamme und lässt in einem mit trockenem Kohlendioxyd ge Gefässe erkalten. Es ist bei der Aschenbestimmung schon er worden, dass alle Backkohlen durch langsames gelindes Erhitz Fähigkeit zu backen völlig einbüssen. So behandelte Kohlen geb

hherigem starkem Erhitzen mit fast nichtleuchtender Flamme bren-
ıde Gase aus.

S. 42 wird von der Koksausbeute hinsichtlich ihrer Beziehung zur
ımentarzusammensetzung nochmals die Rede sein.

Bestimmung der Ammoniakausbeute [1]. Die vordere Hälfte
es etwa 84 cm langen und 23 mm weiten Rohres von schwer schmelz-
rem Glas oder von Porcellan wird mit erbsengrossen, vorher stark
ıgeglühten Koksstückchen gefüllt [2] und im Verbrennungs- oder sonst
ıem geeigneten Glühofen zum Rothglühen erhitzt.

In die dahinter liegende, mindestens hellrothglühend zu haltende
ıhrenstelle werden nach vorherigem Anbringen der Absorptionsapparate
u.) etwa 10 bis 15 g der gepulverten, in eine Rolle von Seidenpapier
wickelten Kohle rasch eingeschoben, während man mittelst irgend
ıes am Ende der Absorptionsapparate angebrachten Aspirators einen
ımlich kräftigen Luftstrom durchsaugt, welcher nach Bewerkstelligung
s Verschlusses ausser Thätigkeit gesetzt wird; darauf erhitzt man
indestens $1^1/_2$ Stunden weiter — zuletzt unter etwa halbstündigem
ırchleiten eines langsamen Kohlendioxydstromes behufs Uebertreibens
ler Destillationsproducte.

Als Absorptionsapparat bedient man sich einer rundbodigen, etwa
)ccm Schwefelsäure (1 : 2) enthaltenden Kochflasche von Kaliglas,
ı welche sich noch zwei ebenso beschickte Cylinderchen schliessen.

Nach zu Ende geführter Destillation spült man den Inhalt der
ylinderchen in die Kochflasche, setzt (nach der modificirten Kjeldahl-
ethode verfahrend) $^1/_2$ g präc. Quecksilberoxyd hinzu und verdampft
ıer dem Drahtnetz auf ein kleines Volumen, bis die Flüssigkeit wein-
ılb geworden ist und längere Zeit Schwefelsäuredämpfe entwichen sind.
ies ist in etwa zwei Stunden erreicht. Der Kolbeninhalt wird in einen
wa $^3/_4$ Liter enthaltenden Erlenmeyer-Kolben gespült, das Ammo-
ak in der auf Seite 45 beschriebenen Weise abdestillirt und nach
efallen in Schwefelsäure behufs Titrirung, oder in Salzsäure behufs

---

[1] Dr. Knublauch (Köln) hat schon im Jahre 1881 die Veröffentlichung
iner Methode (vergl. Muck, Steink.-Chemie S. 148) verheissen, dieselbe aber
s jetzt unterlassen. Die vorstehend mitgetheilte Methode ist in thunlichster
ılehnung an die Verhältnisse des Grossbetriebes von S. Schmitz (Assistenten
n bergwerkschaftlichen Laboratorium) ausgearbeitet und zuerst im Juniheft
ın „Stahl und Eisen" veröffentlicht.

[2] Das Vorlegen von glühenden Koksstücken ist unerlässlich, da ausweis-
ıh der Betriebserfahrungen und angestellter Laboratoriumversuche nur ein
wisser Theil des Stickstoffs gleich bei Beginn der Entgasung als Ammoniak
ıtweicht, ein anderer (kleinerer) Theil Ammoniak hingegen erst beim Ueber-
ıten der Destillationsproducte über glühenden Koks gebildet wird.

(Von dem 1 bis über 2 Proc. betragenden Stickstoffgehalt der Steinkohle
eibt etwa $^3/_4$ im Koks zurück, 0,1 bis 0,4 Proc. entweichen wahrscheinlich als
lcher und ein noch kleinerer findet sich theils im Theer, theils als Cyan,
ırrocyan und Rhodan vor.)

Bestimmung als Platinsalmiak resp. Platin, aufgefangen. (Directes Titriren des ersten Destillates, oder directe Anwendung der Platinmethode, erweist sich als unthunlich; im ersten Falle wegen schlechter Erkennbarkeit des Endpunktes, im zweiten wegen der Gefahr einer Platinchloridreduction durch theerige Producte.)

Die von S. Schmitz mitgetheilten Belegzahlen zeigen befriedigende Uebereinstimmung; man erhält je nach der Natur der Kohlen 0,23, 0,27 bis resp. 0,32 Proc. NH_3 — Zahlen, welche normalen Betriebsverhältnissen zu entsprechen pflegen [1]).

Bestimmung der Theerausbeute. Dieselbe ist von geringerer Bedeutung für die Praxis als die Ammoniakbestimmung, da der Laboratoriumsversuch zwei- bis dreimal mehr als der Grossbetrieb ergiebt, bei welchem ein grosser Theil des Theers im Ofen selbst und in den Rohrleitungen verkohlt wird. Gleichwohl sind nach Ansicht der Kohlendestillateure die Resultate der unter stets gleichen Bedingungen auszuführenden Laboratoriumsversuche von comparativem Werth.

Die Destillation wird in einem Metallrohr von 72 cm Länge und 30 mm lichter Weite — einem dünnwandigen Flintenlauf — ausgeführt. Das Rohr ist am vorderen Ende durch eine aufzuschraubende Kapsel mit angelöthetem, etwa 4 bis 5 cm langem Messingrohr verschlossen. Dieses ist wieder mit einem mit Asbest gefüllten Rohre verschraubt, welches durch einen Kork verschlossen ist, dessen Bohrung ein Schenkelrohr zur Verbindung mit einem U-förmigen mit Watte gefüllten Glasrohre trägt. An dieses schliessen sich zwei weitere, in gleicher Weise mit einander verbundene an. Das erste U-Rohr wird durch Einstellen in kaltes Wasser kühl gehalten. Das mit Asbest gefüllte Messingrohr und die mit Watte gefüllten Glasrohre sind bei 100° getrocknet und gewogen.

Nachdem der Apparat in dieser Weise vorgerichtet und das Metallrohr im Verbrennungs- oder sonstigen Glühofen zur Rothgluth erhitzt ist, wird die abgewogene Kohle (etwa 10 g) in einem Platin- oder Kupferschiffchen rasch bis etwa zur Mitte des Glührohres eingeschoben und letzteres schnell mittelst eines durchbohrten Korkes verschlossen, welcher mit einem Kohlensäure-Apparat in Verbindung steht. Schon vor Einführung der Kohle wird ein vor dem Absorptionsapparate angebrachter kräftig wirkender Aspirator in Thätigkeit gesetzt, um darin — wie auch der auf entgegengesetzter Seite lebhaft entwickelnde Kohlensäure-Apparat — während der ganzen Destillationsdauer in Thätigkeit zu verbleiben. Auf diese Weise wird vollständige Condensation der theerigen Destillationsproducte erreicht. Nach kaum einer Viertelstunde ist die Destillation beendet, worauf die vorher gewogenen Absorptionsrohre abgenommen,

---

[1]) Die Ammoniakausbeute wächst allerdings im Allgemeinen mit dem Stickstoffgehalt der Kohle, jedoch keineswegs proportional demselben.

i 100° bis zu möglichst constantem Gewicht getrocknet und abermals wogen werden. Die Gewichtszunahme entspricht der Ausbeute an ıeer.

Elementaranalyse. Die neben der Verbrennungsanalyse hergehen-n und diese ergänzenden Bestimmungen der Feuchtigkeit und der sche nimmt man wegen der Hygroskopicität getrockneter Brennstoffe it lufttrockner Substanz vor. Den in besonderer Portion ermittelten ɪuchtigkeitsgehalt (s. oben) bringt man in der Weise in Rechnung, ss man den Feuchtigkeitsgehalt nicht von der Summe der übrigen standtheile, sondern den Wasserstoff und den Sauerstoff der Feuchtig-it von dem bei der Verbrennung gefundenen Wasserstoff und Sauer-off abzieht.

Den Aschengehalt bestimmt man besser in besonderer Portion s durch Zurückwägen des Schiffchens nach der Verbrennung, da wäh-nd dieser durch „Spritzen" der Steinkohlen (s. oben Aschenbestimmung) ıs Resultat zu niedrig, oder durch Hineinfallen von Kupferoxyd zu hoch ısfallen kann.

a. *Ausführung.* Die Ausführung der Verbrennungsanalyse ist in en zahlreich vorhandenen analytischen Lehrbüchern so oft beschrieben, ass wir hier nur einige besondere Vorsichtsmaassregeln besprechen erden, sowie ausser einem der neueren empfehlenswerthen Verbrennungs-fen, nämlich des Glaser'schen[1]), nur des S. Schmitz'schen Absorp-onsrohres und der gleichfalls neuen Modification der Stickstoffbestimmung on Demselben nähere Erwähnung thun werden.

Die Verbrennung geschieht im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem örnigem Kupferoxyd, welches vor jeder Verbrennung in der Röhre selbst usgeglüht wird. Hinter dem Kupferoxyd wird die in einem Platin-chiffchen befindliche Substanz und hinter das Schiffchen eine Kupfer-pirale (zusammengerolltes Kupferdrahtnetz) eingeführt.

Durch die sehr gleichmässige allmälige Erhitzung und Wiederab-ühlung der Verbrennungsröhren, welche beim Glaser'schen Ofen in iner aus perforirten Eisenkernen bestehenden Rinne geschieht, erhalten ich die Verbrennungsröhren sehr gut, so dass in einem und demselben ꞁohre viele Dutzend Verbrennungen ausgeführt werden können. Gute ꞁöhren verändern nach so langem Gebrauch ihre Form nur wenig, erwandeln sich aber allmälig in Reaumur'sches Porcellan. Es ist weckmässig, das Verbrennungsrohr auf an beiden Enden des Ofens an-ebrachten Drahtschlingen aufzulegen, so dass das Rohr 1 bis 2 mm

---

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung des Glaser'schen Ofens findet ch in Fresenius, quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II, S. 32 ff. Derselbe wird ı vorzüglicher Ausführung sammt dem dazu gehörigen äusserst compendiösen einigungsapparat (für Sauerstoff und Luft), an dessen Ende man zweckmässig ɔch eine Schwefelsäure-Waschflasche anbringt, von C. Gerhardt (Marquart's ıger chemischer Utensilien) in Bonn geliefert.

Nachstehendes über Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks ist einer Publikation neusten Datums („Stahl und Eisen" 1886, Nr. 1, S. 47, 48) von S. Schmitz entnommen.

Die Dumas'sche Methode ist — abgesehen von der zeitraubenden und umständlichen Art der Ausführung — auf Kohle und Koks nicht anwendbar, weil diese im Kohlendioxydstrome auch bei Weissgluth nicht vollständig verbrennen. Auch ist die Schwierigkeit, das Kohlendioxyd völlig luftfrei zu erhalten, sehr gross (vergl. Kreusler: „Die landw. Versuchsstation" 1884, S. 207; auch Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 438 ff.).

Auch die Natronkalk-Methode (nach welcher die meisten Stickstoffbestimmungen in Kohle und Koks früher ausgeführt worden sind) liefert bei Kohle zu niedrige, bei Koks oft ganz unbrauchbare Resultate, welche dadurch verursacht werden, dass sich bei anscheinend gut gelungenen

Fig. 4.



Verbrennungen noch Reste von unverbranntem Koks in der Röhre vorfinden. Der sehr dichte „Patentkoks" liefert sogar nur Spuren (!) von Ammoniak.

Die 1883 bekannt gewordene Kjeldahl'sche Methode ist in ihrer neuen von Stutzer-Reitmair modificirten Form[1]) nach den von S. Schmitz (l. cit.) mitgetheilten sehr befriedigenden Belegen auf jede Art von Kohle, sowie auf weniger dichten (gewöhnlichen) Koks, bis jetzt aber noch nicht auf den vorerwähnten Patentkoks anwendbar.

Nach S. Schmitz wird folgendermaassen verfahren: 0,8 bis 1 g Kohle (oder 0,5 bis 0,7 Koks) werden sehr fein gepulvert in einem etwa $^1/_4$ Liter fassenden Kochkolben aus gut gekühltem Kaliglas mit

[1]) Chemiker-Zeitung 1875, Nr. 76.

g feingeriebenem gefälltem Quecksilberoxyd und 20 ccm concentrirter chwefelsäure 2 bis 3 Stunden auf einem Drahtnetz in starkem Kochen rhalten. Nach dem Verschwinden der letzten schwarzen Partikel spült an den erkalteten Kolbeninhalt in einen etwas Wasser enthaltenden nd in kaltem Wasser stehenden Erlenmeyer'schen Kolben von etwa ¼ Liter Inhalt, fügt 120 bis 140 ccm reine Natronlauge von 30 bis 2° B. und 35 ccm Schwefelnatriumlösung (40 g Na_2S im Liter), sowie ır Verhütung des Stossens ein Stückchen Zink hinzu und setzt den opfen auf, welcher den in nebenstehender Fig. 4 abgebildeten Tropfennger trägt; letzterer ist mit der mindestens 60 cm langen Stutzer'hen Kühlröhre verbunden, deren Schnabel in vorgelegte $^1/_{20}$-Normalhwefelsäure (30 ccm bei Kohle, 20 bei Koks) taucht. Nach 20 bis Minuten langer Destillation spritzt man die Kühlröhre in die Vorlage und titrirt mit $^1/_{20}$-Normalbarytwasser und Rosolsäure als Indicator rück.

Bei Koks, welcher fein gebeutelt anzuwenden ist, verfährt man nur soweit anders, als nach einstündigem Kochen noch 1 g Quecksilberyd und darauf 2 g gepulvertes Kaliumpermanganat unter Umıwenken hinzugefügt werden; auch von der Schwefelnatriumlösung das Doppelte der vorhin angegebenen Menge zu verwenden. Prüfung r Reagentien auf Reinheit, resp. Anbringung etwa nöthiger Correction selbstverständlich.

b. *Darstellung der Resultate.* Das Ergebniss der vorschriebenen Bestimmungen pflegt wie folgt dargestellt zu werden.

Der bequemeren Vergleichung wegen ist der Wasserstoff nebenher lauptcolumne III. umsteh. Tabelle) auf die gleiche Menge (1000 Thle.) ohlenstoff bezogen, und zwar ist unter „gebundenem" Wasserstoff iejenige Menge verstanden, welche mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Vasser verbunden gedacht werden kann; der Rest ist der „disponible" Vasserstoff. Der Stickstoff ist dem Sauerstoff zugerechnet.

c. *Schlüsse aus dem Resultat der Elementaranalyse.* Wenn schon, wie oben ausgeführt, das Ergebniss der Verkokungsprobe, l. h. die Koksausbeute der auf aschenfreie Substanz berechneten Kohle bis zu gewissem Grade einen Schluss auf die Qualität sowie auf die Verwendbarkeit zu ziehen erlaubt, so giebt darüber doch erst die Kenntniss ler Elementarzusammensetzung genauen Aufschluss. Es können zwei procentisch gleich zusammengesetzte Kohlen ganz verschiedene Koksausbeute geben und ebenso können Kohlen, welche dieselbe Koksausbeute liefern, procentisch sehr verschieden zusammengesetzt sein.

Die Menge der beim Verkoken vergasbaren Bestandtheile ist in den meisten Fällen in geringerem Grade von der Menge des Sauerstoffs als on der des Wasserstoffs abhängig. Dies versteht sich leicht, wenn man wägt, dass 12 Gewichtstheile Kohlenstoff durch 4 Gewichtstheile Wasseroff (als CH_4), aber erst durch 32 Gewichtstheile Sauerstoff (als CO_2)

	I.				II.			III
	Zusammensetzung der aschenhaltigen Kohle				Zusammensetzung der aschenfreien Kohle			Auf 1000 stoff sind e Wasser
	Proc. C.	Proc. H.	Proc. O + N (incl. S. u. P. Col. VIII. u. IX.)	Proc. Asche	Proc. C.	Proc. H.	Proc. O + N	dispo-nibler	gebu den
Anthracit	90,366	1,558	4,164	3,912	94,044	1,621	4,335	11,47	5,7
Sandkohle	90,099	3,669	3,806	2,426	92,339	3,761	3,900	35,44	5,2
		incl. 0,714 N							
Sinterkohle . . .	86,202	592	5,837	3,369	89,221	4,744	6,035	44,72	8,1
Halbfette Kohle .	86,534	5,053	5,842	2,571	88,807	5,185	6,008	49,93	8,4
Fett- (Koks-) Kohle	79,775	4,734	10,457	5,034	84,003	4,984	11,013	42,96	16,4
Gaskohle (meist Mattkohle) . . .	77,273	5,872	11,503	5,352	86,642	6,204	12,154	57,39	18,6
Cannelkohle (Westfalen)	74,600	6,160	11,090	8,110	81,220	6,700	12,080	63,90	18,9
Braunkohle (Pechkohle) . .	68,856	5,468	21,590	4,086	71,789	5,700	22,511	35,28	34,4
„ (lignitische)	59,357	6,216	27,597	6,830	63,708	6,670	29,621	46,50	58,1
„ (erdige) . .	65,531	4,587	24,946	4,936	68,935	4,825	26,240	22,35	47,5
Torf	56,102	5,451	33,052	5,395	59,301	5,761	34,938	23,50	73,6

verflüchtigt werden können. Die Bezeichnung „disponibler" Wasser ist jedoch nicht so zu verstehen, dass nur der über $^1/_8$ des Sauerst vorhandene Wasserstoff als Wasserstoff oder in Form von Kohlenwas stoffen bei der trocknen Destillation austräte — ebenso wenig wie den Kohlenhydraten aller „gebundene" Wasserstoff lediglich als Wa austritt.

Thatsächlich aber liefern Kohle, Torf und viele andere organi Substanzen an Kohlenwasserstoff und namentlich an höheren Koh wasserstoffen (von C_2H_4 an) um so reichere Destillationsproducte, mehr disponiblen Wasserstoff im hier gemeinten Sinne sie enthal Bei den besseren Gaskohlen lässt sich dies schon an der Flamme beim Verkoken entweichenden Gase erkennen. — Ein genaues M für die Ausbeute und Qualität des Gases, wie es der Grossbetrieb lie giebt der Gehalt an disponiblem Wasserstoff nicht ab, doch ist de Ermittelung neben der der Koksausbeute von nicht zu unterschätzen

	IV a. Ein Kilogr. der aschenfreien Kohle giebt: Wärme-einheiten	Kilogr. Dampf	V. Koks aus der aschenhaltigen Kohle Proc.	V a. Koks aus der aschenfreien Kohle Proc.	Grubenfeuchtigkeit der lufttrockenen Kohle Proc.	VI. Hygroskopisches Wasser bei 15° C. Proc.	VII. Specif. Gewicht	VIII. S der aschenhaltigen Substanz	IX. P der aschenhaltigen Substanz
r. of									
	7896	8,27	94,27	94,03		4,744	1,610	1,542	—
	8505	8,90	93,02	92,84		1,732	1,374	0,721	—
	8514	8,90	89,31	88,97	0,9 — 3,4	2,140	1,421	1,412	—
	8634	9,02	78,33	77,60		—	1,298	0,921	0,005
	7965	8,34	77,32	76,12		—	1,462	1,146	0,007
	—	—	60,31	58,66		3,144	1,185	2,143	—
	—	—	51,10	46,84	—	—	—	1,69	—
74	6738	7,04	53,28	51,29	(11,470)	—	1,306	1,000	—
97	6121	6,40	48,20	44,40	(13,219)	—	—	1,268	—
,18	6045	6,32	49,71	47,10	(16,340)	—	—	—	—
,18	5255	5,46	—	—	—	—	—	0,510	—

um so mehr, als eine im kleinen Maassstabe ausführbare Methode, n Laboratoriumsversuch, zur Bestimmung des Vergasungswerthes xistirt [1]).

tzterer kann, falls er lediglich nach dem Koksausbringen beurtheilt sehr überschätzt werden, wenn eine an sich sauerstoffreiche, oder ohle vorliegt, welche in Folge von Verwitterung sauerstoffreich len ist und aus diesem Grunde eine vielleicht ebenso niedrige isbeute giebt wie eine an disponiblem Wasserstoff reiche Kohle. noch bemerkt, dass mit zunehmenden flüchtigen Bestandtheilen

---

Dr. Knublauch, Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke in Köln, von 1881 in Muck's „Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie" die baldige Publication eines Verfahrens zur Bestimmung von Koks, Ammoniak, Schwefelwasserstoff (resp. CS_2) und Gas in Aussicht stellen Aus hier nicht zu erörternden Gründen ist die Publication bislang rfolgt.

resp. mit wachsendem Gehalt an „disponiblem“ Wasserstoff der Ko zwar die Qualität, aber nicht in gleichem Maasse die Quantität daraus gewinnbaren Gases zunimmt, wohl aber die Quantität von densirbaren flüchtigen Bestandtheilen — besonders von Theer. grösserem Werth für den Producenten wie den Consumenten ist Kenntniss der Elementarzusammensetzung fossiler Brennstoffe als B bauproducte bezüglich ihrer Identification und Vergleichung unter ander. Es müssen sich hierbei, wie vorhin ausgeführt, die Ergebn der Elementaranalyse und der Verkokungsprobe ergänzen.

Elementaranalysen von Koks pflegen weniger häufig ausgeführt werden; vielleicht weil man irriger Weise der Ansicht ist, Koks stände nach Abzug von Asche und Feuchtigkeit beinahe nur aus Koh stoff. Nachstehende zuverlässige Analysen zeigen, dass der (den H werth doch jedenfalls herabdrückende) Gehalt an Wasserstoff namentlich an Sauerstoff eine beträchtliche Höhe erreichen kann selbst bei gut ausgebranntem Koks.

Aschenhaltig				Aschenfrei		
C	H	O	Asche + Schwefel	C	H	
93,040	0,260	1,610	5,090	98,029	0,274	1,
86,460	1,980	3,020	8,540	94,533	2,164	3,
83,487	0,737	5,467	10,309	93,083	0,821	6,
85,060	0,860	7,680	6,400	90,871	0,918	8,

Die Ansicht [1]), dass Wasserstoff und Sauerstoff als Gase (r gasförmige Kohlenstoffverbindungen) im Koks eingeschlossen seien, nach dem Dafürhalten des Referenten nicht richtig; sondern es kaum zweifelhaft, dass Wasserstoff und Sauerstoff in Form sehr fe beständiger fester Kohlenstoffverbindungen vorhanden sind.

Als Beweis hierfür kann das Vorkommen der bekannten h förmigen Gebilde gelten, welche auch in den bestausgebrannten K sich vorfinden. Solche „Kokshaare“ fand B. Platz [2]) folgendermaa zusammengesetzt:

C	H	O	Asche
95,729	0,384	3,887	0

Die Zahlen sind das Mittel aus zwei fast genau übereinstimmen Analysen der bei 110° getrockneten Substanz. Dass dieselbe nicht eig lich Koks, sondern Verkohlungsrückstand von Destillationsproducten der Kohle ist, beweist das gänzliche Fehlen von Mineralsubstanz.

---

[1]) Vertreten durch Dr. W. Thörner („Stahl und Eisen“ 1886, Nr. 2, S.

[2]) Muck, Steinkohlen-Chemie, S. 153 bis 154.

III.

Ermittelung des Heizwerthes der Brennstoffe.

Berechnung aus der Elementaranalyse. Die Wärmemenge, welche ein Brennstoff bei seiner vollständigen Verbrennung erzeugt (seine Verbrennungswärme) muss bedingt sein durch seine chemische Beschaffenheit. Es scheint daher, dass dieselbe sich berechnen lässt, sobald einerseits die Verbrennungswärme der einzelnen Elemente, aus welchen er besteht, andererseits sein procentischer Gehalt an dieser bekannt ist. Da die Verbrennungswärme der hier allein in Betracht kommenden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff mit sehr grosser Genauigkeit ermittelt worden ist, so scheint für unseren Zweck nur noch die Elementaranalyse erforderlich. — Leider aber lehrt die Erfahrung, dass die in dieser Weise berechnete Verbrennungswärme mit der wahren keineswegs in befriedigender Weise übereinstimmt.

1 g Kohlenstoff erzeugt bei seiner Verbrennung zu Kohlendioxyd 8080 Wärmeeinheiten [1]. Wird 1 g Wasserstoff verbrannt und werden die dadurch erzeugten 9 g Wasserdampf durch Abkühlung verflüssigt und auf die gewöhnliche Temperatur (18° C.) gebracht, so beträgt die Wärmeentwickelung 34 180 Calorien. Entweicht dagegen, wie es bei der Heizung geschieht, das Wasser als Dampf in die Esse (wir wollen annehmen mit der Temperatur von 100°), so geht für jedes Gramm Wasser die Wärme verloren, welche durch seine Verflüssigung (537 Cal.) und durch Abkühlung des flüssigen Wassers von 100° auf 18° (82 Cal.) gewonnen werden würde, zusammen also 619 Cal.

---

[1] Als Wärmeeinheit oder Calorie bezeichnet man die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Gewichtseinheit (hier also 1 g) Wasser um 1 Grad Celsius zu erhöhen.

Demnach berechnet sich für einen Kohlenwasserstoff, welcher in 100 Gewichtstheilen C Theile Kohlenstoff und H Theile Wasserstoff enthält, die Verbrennungswärme

$$\frac{C}{100}\,8080 + \frac{H}{100}\,34\,180 - \frac{9\,H}{100}\,619 \text{ Cal.}$$

Enthält die Substanz noch Sauerstoff, so bleibt die Verbrennungswärme hinter der für die brennbaren Elemente sich berechnenden weit zurück; die letzteren erscheinen durch den neben ihnen vorhandenen Sauerstoff bereits theilweise verbrannt. Nach der sog. Dulong'schen Regel soll der Sauerstoff mit soviel des vorhandenen Wasserstoffs zu Wasser verbunden gedacht werden[1]) als hierzu erforderlich ist, d. h. mit $^1/_8$ seines Gewichtes und nur für den Rest des Wasserstoffes und für den Kohlenstoff sind die Verbrennungswärmen zu summiren. Es sind ferner abzuziehen, wie oben gezeigt wurde, 619 Wärmeeinheiten für die Verdampfung eines jeden Grammes Wasser, desjenigen sowohl, welches durch die Verbrennung des gesammten Wasserstoffs entsteht, wie auch des als Feuchtigkeit vorhandenen. Für ein Brennmaterial, welches in 100 Theilen enthält C Theile Kohlenstoff, H Theile Wasserstoff, O Sauerstoff und W Feuchtigkeit, berechnet sich demnach die Verbrennungswärme zu

$$\frac{C}{100}\,8080 + \frac{H - {}^1/_8\,O}{100}\,34\,180 - \frac{9\,H + W}{100}\,619 \text{ Cal.}$$

Das Resultat dieser Berechnung stimmt nun aber mit den experimentell ermittelten Verbrennungswärmen oft sehr wenig überein. Es ist das nicht zu verwundern; denn in den chemischen Verbindungen, aus welchen die zur Verbrennung kommenden Körper bestehen, findet sich thatsächlich nicht, wie bei der Rechnung angenommen wurde, der Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser verbunden, der übrige Wasserstoff und der Kohlenstoff in freiem Zustande neben einander, sondern alle diese Elemente sind vielmehr mit einander chemisch verbunden in einer bald innigeren, bald loseren und eben für jede Substanz eigenthümlichen Weise; eine der Verbrennung vorausgehende Zerlegung in Wasser, freien Wasserstoff und Kohlenstoff, wenn sie ausführbar wäre, würde zuweilen Wärme verbrauchen, zuweilen solche entwickeln. Daher differirt denn auch die wahre Verbrennungswärme von der berechneten bald mehr bald weniger. So fand Stohmann die Verbrennungswärme von einem Gewichtstheil Paraffin 11 140 Cal. (berechnet 11011), Stearinsäure 9496 (berechnet 9152), Cellulose 4146 (berechnet 3247). Für Steinkohlen scheint indess die wahre Verbrennungswärme von der nach der Dulong'schen Regel berechneten immer nur um wenige Procente zu differiren und zwar bald sie zu übertreffen, bald hinter ihr zurückzubleiben. Uebrigens ergaben Untersuchungen von Scheurer-Kestner, dass die

---

[1]) Es war früher üblich, dasselbe geradezu als „chemisch gebundenes Wasser" zu bezeichnen.

Verbrennungswärme einer Steinkohle im Allgemeinen steigt mit der Menge von Koks, welche dieselbe zurücklässt, wenn sie unter Luftabschluss erhitzt wird.

Noch viel weniger zutreffende Resultate erhält man, wenn man statt der Elementaranalyse die Berthier'sche Methode anwendet und zur Berechnung zu Grunde legt. Dieselbe besteht darin, dass die feingepulverte Substanz mit Bleioxyd gemischt in einem bedeckten Tiegel erhitzt, der entstandene Bleiregulus gewogen und so das Gewicht des vom Oxyd hergegebenen, d. h. des zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs ermittelt wird. Dem liegt die irrige Veraussetzung zu Grunde, dass der Sauerstoff gleichviel Wärme entwickelt, mag er zur Verbrennung von Kohlenstoff oder von Wasserstoff dienen; thatsächlich erzeugt ein Atom Sauerstoff mit ersterem 6 × 8080 = 48 480, mit letzterem 2 × 34 180 = 68 360 Cal.

Directe Bestimmung der durch Verbrennung eines Stoffes erzeugten Wärme. Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass nur die jedesmalige experimentelle Bestimmung der Verbrennungswärme mit einiger Sicherheit zum Ziele führen kann. Die Verbrennung wird ausgeführt in einem eigens dazu construirten Apparat, dem Calorimeter. Dasselbe ist mit Wasser gefüllt. Eine gewogene Menge des Materials wird verbrannt, die gasförmigen Verbrennungsproducte werden durch das Wasser hindurchgeführt und geben ihre Wärme an dasselbe ab; diese Wärme wird gemessen durch die Temperaturerhöhung, welche das Wasser erfährt. Der Apparat muss derart eingerichtet sein, dass die Wärmeverluste durch Strahlung etc. möglichst gering sind. Daher legt man den Herd so, dass er von dem Wasser umgeben ist und seine Wärme so vollständig als möglich an dieses abgiebt und so wenig als möglich davon ungenutzt nach aussen hin entweichen kann; man umkleidet den Wasserbehälter mit schlechten Wärmeleitern; man trägt endlich Sorge, dass die Verbrennungsgase das Wasser auf einem hinreichend langen Wege passiren, um sich fast bis auf die Temperatur desselben abkühlen zu können. Bei sehr genauen Versuchen müssen die Wärmeverluste, da sie nicht ganz zu vermeiden sind, besonders ermittelt und in Rechnung gezogen werden.

Calorimeter von Rumford. Dasselbe ist ein cylindrisches Gefäss von Eisen- oder Zinkblech, 200 bis 300 kg Wasser fassend, in welches ein kleiner cylindrischer Ofen von Eisenblech von unten eingeschoben werden kann, dessen Gase durch ein von dem Wasser umgebenes Schlangenrohr abgeführt werden. Die Verbrennungsluft wird dem Ofen durch ein Gebläse zugeführt. Der Versuch ist beendigt, wenn die Temperatur des Wassers nicht mehr steigt, sondern zu sinken beginnt. Dieselbe erhebt sich nur um wenige Grade, in Folge dessen findet nur ein sehr geringer Wärmeverlust durch Abgabe an die Umgebung statt

und derselbe kann vollends vernachlässigt werden, wenn man den
such so einrichtet, dass das Wasser beim Beginn etwas kälter al
Umgebung und am Schluss um etwa gleichviel wärmer ist, da dan
ersten Stadium etwa ebenso viel Wärme durch die Gefässwand
aussen aufgenommen, als im zweiten abgegeben wird. Die Gewi
der einzelnen Metalltheile sind mit der specifischen Wärme des
treffenden Metalles zu multipliciren, um ihren „Wasserwerth" zu be
nen, d. h. das Wassergewicht, welches durch eine gegebene Wärmem
die gleiche Erwärmung erfahren würde, und daher statt ihrer der a
wandten Wassermenge hinzugerechnet werden darf. So wurde in ei
Calorimeter, das 275 kg Wasser fasste und mit seinen Metallth
278,26 kg Wasser gleichkam, durch Verbrennung von 1 kg Kohle
Erwärmung von 11,8° C. hervorgebracht. Es wurden also 278,26 ×
= 3283 Wärmeeinheiten erzeugt; oder die Verbrennung von 1 kg K
würde ausgereicht haben, um $\frac{3283}{619}$ = 5,3 kg Wasser von 18° in Wa
dampf von 100° zu verwandeln. — Die Resultate können zwar
äusserste Genauigkeit keinen Anspruch machen, schon weil es s
gelingen wird, die Kohlen bis auf den letzten Rest zu verbrennen
weil ein geringer Theil der Wärme durch Ausstrahlung von dem
nach unten hin verloren geht. Doch genügt das Verfahren durc
für praktische Zwecke und leidet nur an der Schwierigkeit, eine ric
Durchschnittsprobe der Kohlen zu nehmen (s. u.).

Calorimeter von Stohmann. Eine eigenthümliche Methode
Bestimmung der Verbrennungswärme ist von Stohmann ausgeb
worden. Bei derselben kommen nur wenige Gramm Substanz zur
wendung. Aus diesem Grunde eignet sie sich mehr für chemisch
heitliche Substanzen (wie Cellulose, Stärke etc.) und etwa noch für
schiedene Holzsorten, Braunkohlen-Briquettes u. dergl., weniger
Steinkohlen. Sie soll daher hier nur kurz besprochen werden. —
feingepulverte Substanz wird mit Kaliumchlorat und Braunstein gem
in einen kleinen Platincylinder gefüllt, dieser mit einer Taucherg
überdeckt und das Ganze in ein grosses Gefäss mit Wasser eingese
sodann wird die Mischung auf elektrischem Wege entzündet. Die
brennungsgase treten durch Oeffnungen am unteren Rande der Tau
glocke aus und durchstreichen das Wasser, der Rest wird durch ei
der Kuppe angebrachtes, vom Wasser umgebenes Rohr ausgelassen
dem man einen Hahn öffnet. Die Zersetzungswärme des Kaliumchl
und die Lösungswärme des daraus entstehenden Chlorids wird in R
nung gebracht. Zuweilen ist es nöthig, die Verbrennung zu mäss
indem man der Mischung Bimssteinpulver zusetzt, oder sie zu u
stützen durch Zusatz einer leicht verbrennlichen Substanz, deren Wä
wirkung dann in Abzug zu bringen ist. Es wurden gut übereinstimm
Zahlen erhalten.

Versuche am Dampfkessel. Die bisher besprochenen Methoden, welchen verhältnissmässig geringe Mengen des auf seinen Heiz-th zu prüfenden Brennmaterials zur Verwendung kommen, haben, vollkommen sie auch an sich sein mögen, in ihrer Anwendung auf wichtigsten Brennstoff, die Steinkohle, doch nur geringen praktischen rth. Denn deren Zusammensetzung, besonders ihr Gehalt an Asche h. an eingesprengtem Gestein), wechselt in einem und demselben ger, ja innerhalb eines Cubikmeters am Orte ihres Anstehens in so bblichem Maasse, dass es keinesfalls erlaubt ist, ein Paar beliebig aus-wählte Stücke zu verwenden, in der Annahme, dass sie die wahre rchschnittliche Beschaffenheit repräsentiren. Die Herstellung einer ätigen Probe hat daher besondere Schwierigkeiten und dadurch können Resultate der calorimetrischen Bestimmung vollkommen illusorisch rden. — Weiter aber können zwei Kohlen von gleicher Verbrennungs-ärme in der Feuerung doch wesentlich verschiedenen Effect geben, nn die eine die Form grösserer Stücke besitzt und diese Form bis gen das Ende behält, die andere dagegen aus Grus besteht oder wäh-nd des Brandes zerfällt, wo dann ein grösserer Theil durch den Rost lend sich der Verbrennung entzieht; wie andererseits auch durch eine igung zum Zusammenbacken der Luftzutritt gehemmt, ein Rest der hle von den Schlacken umschlossen und nur unvollständig verzehrt rden kann. Endlich kommt für die Verwendung noch in Betracht, die Kohle sich in der Hitze unter reichlicher Gasentwickelung zer-tzt und demgemäss eine lange Flamme giebt, oder ob sie mehr den thraciten sich nähernd mit kurzer Flamme verbrennt. Letztere hr für Glühoperationen sich eignend, wird (gleichen calorimetrischen Werth vorausgesetzt) unter dem Dampfkessel, dem sie vorzugsweise rahlende Hitze zusendet, weniger leisten als die andere, deren lange lamme den Kessel umspült und ihre Wärme unmittelbar auf diesen berträgt.

Handelt es sich also darum, die Leistungsfähigkeit einer Steinkohle r Dampfkessel oder Abdampfpfannen zu beurtheilen (und dies ist ja e ausgedehnteste Verwendung, welche sie in der chemischen Industrie ndet), so verfährt man am besten in folgender Weise: Man bringt hr grosse Mengen von Kohle (1000 bis 2000 kg) zur Verbrennung, obei man dann sicher ist, dass die Schwankungen der Zusammen-tzung sich ausgleichen. Die erzeugte grosse Wärmemenge kann nicht ehr gemessen werden durch die blosse Temperaturerhöhung einer gebenen Wassermasse, welche dazu ungeheuer gross sein müsste, son-dern sie dient zur Verdampfung von Wasser. Ein Kilogramm Wasser on t^{0} C. erfordert zu seiner Erwärmung auf den Siedepunkt $100 - t$ alorien, sodann zur Verwandlung des Wassers von 100^{0} in Dampf on 100^{0} noch weitere 537 Calorien. Sind also A Kilogramm (oder iter) Wasser von t^{0} in Dampf von 100^{0} verwandelt worden, so werden em Kessel $A\,(637 - t)$ Calorien mitgetheilt.

Das für diesen Zweck bestimmte Calorimeter von Bolley Wesentlichen ein Dampfkessel, welcher mehrere tausend Liter fasst, mit eingebauter Feuerung, um Wärmeverluste nach aussen lichst zu vermeiden. Die Luft wird dem Feuer durch ein Geblä geführt; die Verbrennungsgase passiren in einem Rohr zunäch Wasser des Dampfkessels, dann ein besonderes Gefäss mit Kühlw Der Kessel ist zur Verhinderung von Wärmeverlusten mit einem h nen Mantel umkleidet.

Als Muster einer mit allen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten suchung mag eine Reihe von Versuchen St. Claire Deville's übe Brennwerth von Mineralölen genannt werden [1]).

Wünscht man sich den normalen Verhältnissen der Praxis noch zu nähern, indem man die Anwendung des Gebläses aufgiebt un natürlichen Luftzug an die Stelle treten lässt, so ist zur Herst desselben nöthig, dass die Verbrennungsgase mit hoher Tempera den Schornstein gelangen; man darf ihnen also ihre Wärme nicht nahezu vollständig entziehen, indem man das Abzugsrohr mit wasser umgiebt. In Folge dessen geht ein sehr beträchtlicher Wärme für den Dampfkessel verloren, den in Rechnung zu ziehen unerlässlich ist. Man findet denselben, indem man das Gewich Verbrennungsproducte G (welches gleich ist dem der Kohle und der Luft, die zu ihrer Verbrennung gedient hat) multiplicirt mit specifischen Wärme c [2]) und mit der Differenz zwischen ihrer Temp und der der Luft; er ist also $= G c (t' - t)$.

In dieser Weise wurde eine sehr umfassende Versuchsreihe den Heizwerth verschiedener Kohlensorten von Bunte in der Münc Heizversuchsstation durchgeführt. Die Untersuchung hatte zu den Zweck, Erfahrungen darüber zu sammeln, ein wie grosser des gesammten Heizwerthes der Kohlen unter wechselnden Beding dem Dampfkessel zu Gute kommt und wie sich die Verluste a verschiedenen Ursachen vertheilen. Diese Verlustquellen sind nur zum Theil erwähnt worden; es sind die folgenden: 1) Kohle, unverbrannt durch den Rost fällt, 2) Russ und unvollständig verb Gase, besonders Kohlenoxyd, 3) die Wärme, welche von den ungenutzt dem Schornsteine zugeführt wird, 4) Wärmestrahlun Kessel und Mauerwerk, 5) Wärme, welche mit der heissen Asch loren geht. — Ihnen gegenüber steht eine Fehlerquelle, welch Verdampfungskraft des Brennmaterials zu hoch erscheinen lässt; das der Umstand, dass jeder Kessel mehr oder weniger „nassen" liefert, d. h. dass Wasser in Form von Tröpfchen von dem Damp gerissen und für dasselbe irrthümlicher Weise ebenfalls die Verdamp wärme gerechnet wird.

[1]) Comptes rendus, Bd. 66 u. 68; Dingler's Journal, Bd. 189, 192

[2]) Dieselbe kann in allen Fällen mit genügender Annäherung gleic gesetzt werden.

Hiernach ist klar, dass die absolute Bestimmung des Heizwerthes durch Verdampfungsversuche eine äusserst schwierige Aufgabe ist, die nur mit complicirtem Apparat und unter Beobachtung mannigfaltiger Vorsichtsmaassregeln gelöst werden kann und deshalb einen grossen Aufwand an Geldmitteln wie an Zeit erfordert. Sie kann daher nur da in Frage kommen, wo ganze Reihen von Versuchen ausgeführt werden sollen, wesentlich also nur in wissenschaftlich-technischen Instituten. Der einzelne Industrielle wird sich damit begnügen müssen, an seinem Dampfkessel vergleichende Versuche mit den verschiedenen Brennstoffen anzustellen — Versuche, die freilich nicht zu allgemein gültigen Zahlen führen können, sondern nur für den benutzten Apparat Geltung haben, die aber die gewünschte Entscheidung darüber geben, welche der zur Wahl stehenden Kohlensorten im vorliegenden Falle den Vorzug verdient [1]). Dabei ist natürlich nothwendig und wichtig, dass nicht etwa eine stets gleichbleibende Leitung der Verbrennung angestrebt werde, dass vielmehr Dicke der Kohlenschicht, Grösse des Luftüberschusses u. s. w. für jede einzelne Kohle möglichst günstig gewählt werden, was nicht ohne Schwierigkeit ist. Es kommt also viel auf Einsicht und Geschick des Heizers an.

Das Wasser, welches zur Speisung des Kessels dienen soll, wird in für den ganzen Versuch ausreichender Menge in einem Reservoir mit Wasserstandszeiger vorräthig gehalten, um es mit stets gleichbleibender Temperatur verwenden und den Verbrauch schliesslich bequem feststellen zu können. Um die während der Periode des Anheizens vom Wasser, vom Kessel, von der Mauerung aufgenommenen Wärmemengen, sowie die, welche das zum Anheizen verwendete Holz geliefert hat, nicht in Rechnung ziehen zu müssen, beginnt man den Versuch erst, sobald das Wasser zum Kochen gekommen ist und lässt auch die auf dem Rost befindlichen glühenden Kohlen so weit niederbrennen, dass der Rest gerade noch zum Anzünden des demnächst aufzuwerfenden Versuchsmaterials hinreicht. Sind 1500 bis 2000 kg Kohle verbrannt, so lässt man bis auf einen möglichst gleichen Rest niederbrennen und speist den Kessel mit Vorsicht, so dass er gleichen Wasserstand hat wie am Anfange des Versuchs. Es ist dann also der ganze Apparat schliesslich wieder im gleichen Zustande wie beim Beginne und es ist einerseits ein bekanntes Gewicht Kohle andererseits eine bekannte Wassermasse durch ihn hindurchgegangen. Auf die Wärme, welche mit den abziehenden Verbrennungsgasen verloren geht, wird bei diesem Verfahren keine

[1]) Es ist vorausgesetzt, dass bei diesen Versuchen das Wasser aus einem offenen Kessel verdampft. Gestatten indess die Verhältnisse die Ausserbetriebsetzung eines Kessels nicht, so kann man auch wohl die Maschine arbeiten lassen, was freilich wegen der hierdurch bedingten anderweitigen Einrichtung der Speisevorrichtung weniger einfach und sicher ist. Auch in solchem Falle ist anzurathen, nicht die Arbeitsleistung sondern das verdampfte Wasser zu messen und nur den höheren Druck der Dämpfe und die diesem entsprechende höhere Temperatur derselben in Rechnung zu ziehen.

Rücksicht genommen. Dagegen pflegt man noch die „praktische Asche" zu bestimmen, d. h. das Gewicht des auf Rost und im Aschenfall bleibenden Rückstandes einschliesslich der darin enthaltenen Kohlentheilchen, welche für die Verbrennung verloren gehen.

Beispielsweise sei mitgetheilt, dass bei einer auf der kaiserlichen Werft zu Wilhelmshafen ausgeführten Versuchsreihe die durch 1 kg Kohle verdampften Wassermengen, auf eine Anfangstemperatur von 0° berechnet, zwischen 6,945 und 8,555 kg schwankten.

IV.

Pyrometrische Bestimmungen.

Uebersicht. Pyrometrie ist die Messung hoher Temperaturen, ıbesondere solcher, die sich mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr stimmen lassen. Aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, neben den gentlichen pyrometrischen Methoden und Apparaten auch diejenigen ıwendungen des Quecksilberthermometers mit abzuhandeln, welche sondere, bei Messung niedrigerer Wärmegrade entbehrliche Vorsichtsaassregeln erfordern.

Zur Zeit werden zuverlässige Messungen hoher Temperaturen in der chnischen Praxis noch immer verhältnissmässig selten ausgeführt; in den eisten Fällen benutzt man, wo es auf Einhaltung bestimmter Tempe-.turen ankommt, mehr oder weniger zuverlässige, durch die Erfahrung :gebene Merkmale und Handgriffe. Wenn solche auch für manche Zwecke ısreichen, so ist doch für viele Fälle eine Kenntniss der thatsächlichen emperaturen erwünscht und zweifellos muss eine ausgedehntere Beob-:htung und Berücksichtigung der Temperatur für viele technische rocesse von Vortheil sein. Vorliegender Abschnitt dieses Werkes öchte durch Aufzählung der praktisch anwendbaren pyrometrischen ethoden zu solcher allgemeineren Anwendung derselben Veranlassung :ben.

Angewendet oder vorgeschlagen hat man zur Messung hoher Tem-:raturen:

1. die Ausdehnung starrer Körper,
2. die Ausdehnung von Flüssigkeiten,
3. die Ausdehnung der Luft oder anderer Gase,
4. die Druckänderung abgesperrter Gase,
5. die Verschiedenheit der Schmelzpunkte verschiedener Legirungen,

6. die Uebertragung der Wärme auf thermometerartige Vorrichtungen durch Strahlung oder Leitung,
7. die Erwärmung, welche kalte Körper erleiden durch das Hinzubringen von Körpern, welche auf die zu messende Temperatur erhitzt worden sind (calorimetrische Temperaturbestimmung),
8. das Schwinden thoniger Körper beim Erhitzen (Wedgwood's Pyrometer),
9. die Aenderung der Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit (akustische Pyrometer),
10. die Helligkeit oder die Farbe des von glühenden Körpern ausgestrahlten Lichtes (optische Pyrometer),
11. die Thermoelektricität,
12. die Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes,
13. die Dissociation (Lamy's Marmorpyrometer).

Mit Rücksicht auf den Zweck dieses Werkes muss von einer detaillirten Besprechung aller der zahlreichen Pyrometer abgesehen werden, welche wegen ihrer Unzuverlässigkeit unbrauchbar sind, und ebenso muss der Nachweis unterbleiben, dass und warum diese Instrumente unzuverlässig sind; es mag genügen, auf die Arbeiten Fischer's [1]) und des Referenten [2]) hinzuweisen, welche solche Nachweise geben. Die grösste Zahl der überhaupt construirten Pyrometer verwendet die verschieden starke Ausdehnung, welche zwei verschiedene starre Körper, gewöhnlich zwei Metalle, durch die Wärme erleiden; da aber alle starren Körper nach dem auf starke Erhitzung folgenden Abkühlen bleibende Veränderungen ihrer Dimensionen zeigen, und diese Veränderungen bei wiederholtem Erhitzen sich vergrössern, sind alle auf diesem Princip beruhenden Pyrometer-Constructionen zu verwerfen.

Von den auf der Ausdehnung flüssiger Körper beruhenden Vorrichtungen zur Temperaturmessung verdient nur das Quecksilberthermometer Berücksichtigung; Thermometer mit geschmolzenen Metallen oder Legirungen für höhere Temperaturen sind zwar in Vorschlag gekommen, aber ganz untauglich.

Die Volumen- oder Druckzunahme luftförmiger Körper beim Erwärmen ermöglicht die weitaus genaueste Messung hoher Wärmegrade; der zu solchen Messungen dienende Apparat, das Luftthermometer [3]), ist

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. 1877, Bd. 225, S. 272 u. 463. — 1878, Bd. 230, S. 319.

[2]) Programm der k. h. Gewerbeschule zu Chemnitz 1873; im Auszuge in Dingler's polyt. Journ. 1873, Bd. 193, S. 516 und in Poggendorff's Annalen 1873, Bd. 149, S. 186.

[3]) Genaue Angaben über Luftthermometer für hohe Temperaturen finden sich in der Arbeit des Referenten im Osterprogramm der Chemnitzer Gewerbeschule 1873 und in Poggendorff's Annalen, Bd. 149, S. 188, sowie in der Untersuchung von Erhard und Schertel über die Schmelzpunkte der Prinsep'schen Legirungen im Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1879.

ber so complicirt, so wenig transportabel und so schwierig zu behandeln, lass genaue luftthermometrische Bestimmungen selbst in den für wissenschaftliche Zwecke eingerichteten Laboratorien zu den Seltenheiten gehören. Man hat zwar vielfach versucht, handlichere Formen des Luftthermometers zu construiren; dies hat aber nur auf Kosten der Genauigkeit und Zuverlässigkeit geschehen können. Luftthermometer mit metallenen Gefässen lassen sich nur unterhalb der Glühhitze verwenden, weil bei höheren Temperaturen die Metalle beträchtliche Diffusion zwischen dem Inhalte des Gefässes und der Umgebung zeigen. Die in der Glühhitze allein verwendbaren Porcellangefässe sind sehr zerbrechlich und werden auch bei den subtilsten Laboratoriumsversuchen in der Regel nach wenigen Messungen undicht; für technische Zwecke sind sie schlechterdings unbrauchbar. Aus diesen Gründen soll die genauere Betrachtung des Luftthermometers hier unterbleiben.

Die Beobachtung des Schmelzens verschieden zusammengesetzter Legirungen ist von mehreren Seiten zu Temperaturbestimmungen empfohlen worden, aber erst in neuester Zeit haben die Untersuchungen von Erhard und Schertel (siehe weiter unten) wirklich zuverlässige Werthe für die Schmelzpunkte geliefert und so diese Methode brauchbar gemacht.

Eine Herabminderung der zu messenden Hitze bis zu einem durch das Quecksilberthermometer messbaren Grade mit Hülfe der Wärmeleitung oder -strahlung liefert in keiner Weise vergleichbare Resultate.

Die calorimetrische Methode ist zur Zeit eine der für technische Zwecke empfehlenswerthesten und wird deshalb ausführlich behandelt werden.

Die Volumenverminderung (das Schwinden) thoniger Körper kann bei niedrigerer Temperatur in längerer Zeit eben so stark auftreten, wie bei höherer Temperatur in kürzerer Zeit; überdies ist sie ganz von der Natur der angewendeten Masse abhängig, daher für Wärmemessungen unbrauchbar.

Die akustischen Pyrometer sind, wenn sie auch bei richtiger Anwendung richtige Resultate geben können, für die Praxis keinesfalls anwendbar und die optischen Methoden der Temperaturmessung sind theils zu complicirt für den praktischen Gebrauch, theils ganz unzuverlässig wegen des Einflusses, den die Helligkeit des Beobachtungsraumes äussert.

Die thermoelektrischen Pyrometer geben nicht nur unter einander ganz verschiedene Resultate, sondern auch an einem und demselben Instrumente dieser Art zeigen sich bei fortgesetztem Gebrauche so starke Aenderungen, dass an eine wirkliche Verwendung nicht zu denken ist.

Das auf der Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes beruhende Siemens'sche Pyrometer (siehe unten) giebt recht gute Resultate.

Die Voraussetzungen über den Dissociationsvorgang, auf welche Lamy die Construction seines Kalkpyrometers gegründet hat, sind gänzlich falsche, so dass dieses Instrument durchaus unbrauchbar erscheint.

Der Stand der Pyrometrie ist seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Werkes nicht wesentlich verändert; zahlreiche seither vorgeschlagene neue Pyrometerconstructionen greifen immer auf alte, längst als unzuverlässig erkannte Methoden, meist auf die Ausdehnung starrer Körper, zurück und verdienen deshalb keine Berücksichtigung. Ein in der vorigen Auflage auf anderseitige Empfehlung hin berücksichtigtes Instrument muss hier wegbleiben, weil es sich nicht bewährt hat.

Die Untersuchung selbst. Das Quecksilberthermometer zur Messung hoher Temperaturen. Obgleich die Verwendbarkeit des Quecksilberthermometers durch den verhältnissmässig niedrigen Siedepunkt des Quecksilbers begrenzt ist, kann dasselbe in vielen Fällen doch mit Vortheil benutzt werden, in denen es bislang noch nicht häufig gebraucht wird, insbesondere zur Untersuchung abziehender Schornsteingase, welche vielfach einen Anhalt zur Beurtheilung der Wärmeausnutzung in einer Feuerungsanlage darbietet. Es sollte z. B. bei keiner Dampfkesselfeuerung die Temperatur der Feuerluft im Fuchse eine so hohe sein, dass sie nicht mit dem Quecksilberthermometer zu messen wäre.

Bevor man ein Quecksilberthermometer anwendet, hat man sich zu überzeugen, dass die Temperatur keine für dasselbe gefährliche Höhe erreicht. Ein Stückchen Blei, am einfachsten ein ringförmiger Abschnitt von einem Bleirohre, in Ermangelung eines solchen ein durchbohrtes Stück Bleiblech oder ein anderes flach geschlagenes und mit einem Loche versehenes Bleistück wird in den Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll, eingeführt und einige Minuten darin gelassen; wenn dasselbe nicht schmilzt, so ist die Temperatur für das Quecksilberthermometer nicht zu hoch. Führt eine Oeffnung senkrecht von oben in den Raum, so senkt man das Bleistück mittels eines Drahtes ein; ist eine horizontale oder schräge Oeffnung vorhanden, so bindet man das Blei mit Hülfe von etwas Draht an einen dünnen Eisenstab und schiebt es mit diesem durch die Oeffnung. Natürlich muss man die Länge des Drahtes oder Stabes so bemessen, dass das Bleistück wirklich an die Stelle kommt, deren Temperatur untersucht werden soll; die Oeffnung verstopft man, während sich der Draht oder Stab darin befindet, um ein Eindringen von kalter Luft zu verhindern, mit Putzfäden oder Lehm.

Die gewöhnlichen Thermometer von 2 bis 4 Decimeter Länge, wie sie in Laboratorien gebraucht werden, lassen sich für Beobachtungen an Feuerungsanlagen selten unmittelbar verwenden, weil es sich dabei meist um Messungen in Räumen handelt, die von dickem Mauerwerk um-

hlossen sind. Man muss sich deshalb entweder besonders langer Thermometer bedienen, die eigens für die vorliegenden Verhältnisse nach Maass ıgefertigt werden, oder man muss einen geeigneten Hülfskörper die zu essende Temperatur annehmen lassen, ihn dann rasch aus dem Unterıchungsraume herausziehen und mit einem gewöhnlichen Thermometer rüfen.

Die unmittelbare Anwendung genügend langer Thermometer hat en Vorzug, dass sie eine fortdauernde Ablesung der Temperatur estattet und auch kleine Temperaturschwankungen rasch angiebt; die regen ihrer Länge kostspieligen Thermometer werden aber bei nicht anz sorgsamer Behandlung leicht zerbrochen, durch zu rasche Erwärnung zersprengt oder sie können, wenn sie dauernd am Beobachtungsrte befestigt sind, durch den Druck des Quecksilberdampfes gesprengt rerden, wenn die Temperatur einmal eine ungewöhnliche Höhe erreicht. edenfalls müssen solche Thermometer eine genügend feste Schutzhülle rhalten; sie werden in ein Rohr von Eisen oder Messing so gefasst, lass nur der Theil mit der Scala sichtbar ist; am besten erhält das chutzrohr auf die Länge der Scala zwei einander gegenüberliegende, enügend breite Längsschlitze, durch deren einen man auf die Scala ieht, während durch den anderen das für die Beleuchtung der (durchcheinenden Milchglas-) Scala erforderliche Licht einfallen kann. Das hermometer darf mit dem Schutzrohre nur an einer Stelle (wo möglich m oberen Ende) fest verbunden werden, weil andernfalls die ungleiche usdehnung von Metall und Glas ein Zerbrechen des Glases veranlassen rürde; durch etwas zwischengestopften Asbest lässt sich verhindern, ass der untere nicht befestigte Theil des Thermometers in der Hülle lappert.

Das Quecksilbergefäss kann ganz aus dem Schutzrohre vorragen, renn es sich um sehr empfindliche Messungen handelt; dann erfordert as Instrument aber die sorgsamste Behandlung, damit es nicht durch nstossen zerbrochen wird oder durch raschen Temperaturwechsel zerpringt.

Soll das Gefäss besser gegen das Zerbrechen geschützt sein, aber leine Temperaturänderungen noch rasch angeben, so schliesst man es it in das Schutzrohr ein, macht aber den das Gefäss umgebenden heil des letzteren siebartig durchlöchert; bei dieser Form der Fassung st man immer noch einige Vorsicht nöthig, um ein Springen des Glases ırch sehr raschen Temperaturwechsel zu verhüten; die Durchbohrungen üssen unter Anwendung eines Bürstchens von Zeit zu Zeit gereinigt erden, wenn sie sich beim Gebrauch durch Russ, Flugasche oder dereichen verstopfen.

Hüllt man das Quecksilbergefäss ganz in das unten völlig geschlosne Schutzrohr ein, so ist ein Springen auch bei plötzlichem bedeutenm Temperaturwechsel nicht zu befürchten, das Instrument büsst aber durch etwas von seiner Empfindlichkeit ein; es lässt kleine rasche

Schwankungen der Temperatur nicht mehr erkennen und zeigt bei steigender Temperatur etwas zu niedrig, bei fallender etwas zu hoch. Diese Uebelstände werden um so beträchtlicher, je dicker die Wandung des Schutzrohres ist und je weiter sie von dem Quecksilbergefässe absteht; bei einem Thermometer, das in verticaler Stellung dauernd befestigt wird und ein eisernes Schutzrohr hat, kann man den Zwischenraum zwischen dem Gefässe und der Wand des Schutzrohres mit Quecksilber ausfüllen, welches die Wärme von dem Schutzrohre auf das Thermometer gut überträgt.

Werden lange Thermometer in verticaler Stellung gebraucht, so können sie, wie die gewöhnlichen Thermometer, über dem Quecksilber einen luftleeren Raum haben, weil dann der Druck der langen Quecksilbersäule den fehlenden Luftdruck ersetzt und so eine Erniedrigung des Siedepunktes des Quecksilbers verhindert. Beträgt die Länge des Quecksilberfadens etwa $^3/_4$ m, so ist der Druck, den dieser bei senkrechter Stellung ausübt, gleich dem der Atmosphäre und es wird dann das Quecksilber im Gefässe auf 350° C. erwärmt werden können, ohne zu sieden und in Folge der Dampfentwickelung den Quecksilberfaden in die Höhe zu schleudern; ein Thermometer mit einem verticalen Faden von etwas über $1^1/_2$ m Länge verträgt sogar eine Erwärmung auf 400° C., ohne dass das Quecksilber siedet. Sollen die Thermometer in wenig geneigter oder horizontaler Stellung benutzt werden, so darf der Raum über dem Quecksilber nicht luftleer sein, weil dann schon eine mässige Erwärmung eine Bildung von Quecksilberdampf veranlassen und dadurch die Röhre des Thermometers ganz mit Quecksilber ausfüllen würde; es muss vielmehr der nicht vom Quecksilber erfüllte Theil des Rohres mit Luft oder besser noch (um eine Oxydation des Quecksilbers zu verhüten) mit reinem Stickstoffgas unter einem Druck von 1 bis 2 Atmosphären gefüllt sein; solche Thermometer müssen am Ende der Röhre eine Erweiterung haben, damit das Quecksilber im Rohre steigen kann, ohne eine zu beträchtliche Steigerung des Drucks des eingeschlossenen Gases und dadurch ein Zerspringen des Thermometers zu bewirken.

Stellt man ein solches stickstoffgefülltes Thermometer mit langem Faden auf den Kopf, so kann es leicht geschehen, dass der Druck des Quecksilbers dieses trotz des entgegenwirkenden Gasdrucks in die Erweiterung des Rohres treibt; beim Wiederaufrichten bleibt dann in der Regel ein Theil des Quecksilbers in der Erweiterung und es tritt dafür Stickstoff in das Rohr oder er gelangt wohl gar bis in das Gefäss; in diesem Fall ist das Thermometer nicht mehr zu gebrauchen. Solche Thermometer werden deshalb leicht beim Transport verdorben und man wird, wenn es die Beschaffenheit des Raumes, in dem die Messungen zu machen sind, irgend gestattet, luftleere Thermometer in verticaler Lage anwenden und nur im Nothfalle zu horizontalen mit Stickstofffüllung seine Zuflucht nehmen.

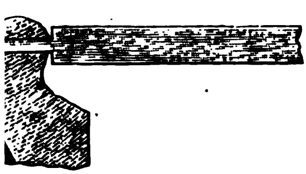
es nicht darauf ankommt, in jedem Augenblick eine Ablesung :mometers ohne Weiteres vornehmen zu können oder kleine, rasch nde Temperaturschwankungen zu beobachten, bedient man sich theil eines Hülfskörpers. Ein Stück Gusseisen oder Kupfer von Fig. 5 in halber Grösse dargestellten Form hat eine schräg ırte Höhlung *h* und einen horizontal durchbohrten Knopf *k*. Wandung des Raumes, dessen Temperatur zu messen ist, wird fnung von solcher Weite angebracht, dass der Hülfskörper be- ingeführt werden kann. Lässt sich eine Oeffnung vertical von

'ig. 5.



oben durchbrechen, so wird der Körper an einen Draht gehängt, dessen eines Ende durch die Durchbohrung von *k* gezogen ist, während das andere an dem die Oeffnung verschliessenden Deckel befestigt wird; natürlich muss die Länge des Drahtes so bemessen sein, dass der Hülfskörper an die gehörige Stelle kommt. Bei Neuanlagen lässt sich die Oeffnung zum Einführen des Körpers am besten durch Einmauerung eines Stückes Chamotterohr herstellen. Der aus Holz, Eisen oder Chamotte bestehende Deckel kann erforderlichenfalls durch eine dünne Lage von Putzfäden oder von Lehm gedichtet werden. Kann man eine Oeffnung nur horizontal echen, so bedient man sich zur Einführung des Hülfskörpers wa fingerdicken Eisenstabes, der am vorderen Ende einen dünortsatz hat, welcher durch die Durchbohrung des Knopfes *k* gewird, Fig. 6; ein Vorstecker verhindert das Herabgleiten des rpers von dem Stabe. Die horizontale Oeffnung erhält man in

Fig. 6.



Ziegelmauerwerk durch Aussparen eines kleinen Canals von rechteckigem Querschnitt oder durch Einmauern eines Chamotterohres, dessen Weite etwas grösser ist, als die Höhe des Hülfskörpers. Den Eisenstab kann man mit einem Querstück oder einem Ansatz versehen, velchem er in die Oeffnung eingeschoben werden muss, damit der an die richtige Stelle gelangt; hinter dem Querstück oder Ansatz ler Stab einen hölzernen Griff zum bequemeren Anfassen. Zum ıss der Oeffnung dient entweder ein Deckel, der um ein an seinem Rande angebrachtes Charnier drehbar ist, oder ein passender am unteren Theile muss der Deckel einen Ausschnitt, der Stopfen ne erhalten, damit der Verschluss auch stattfinden kann, während ınstab eingelegt ist; Putzfäden oder Lehm dienen zur Dichtung, dem zu untersuchenden Raume ein merkbar geringerer Luftdruck als aussen, so dass ein Einsaugen kalter Luft zu befürchten

ist (dies ist immer der Fall bei den gewöhnlichen Rauchcanälen der Feuerungen).

Man setzt den Hülfskörper, nachdem man die Höhlung *h* etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat, 10 bis 15 Minuten der Einwirkung der zu messenden Temperatur aus, zieht ihn dann rasch zurück, senkt ein zur Verhütung des Zerspringens etwas vorgewärmtes Thermometer gewöhnlicher Grösse ohne Zeitverlust auf den Boden der Höhlung *h* ein und beobachtet die Quecksilbersäule; war das Thermometer nicht ganz bis zur Temperatur des Hülfskörpers vorgewärmt, so steigt es anfangs und man liest ab, sobald das Steigen aufhört; war das Thermometer über die Temperatur des Hülfskörpers erwärmt, so fällt es anfangs sehr rasch und man liest ab, sobald es anfängt nur noch langsam zu fallen. Natürlich muss die Temperaturmessung immer etwas zu niedrig ausfallen, weil der Hülfskörper bei dem Herausziehen aus dem Wärmeraume etwas Wärme verliert; der Fehler ist aber nicht gross, wenn man rasch operirt. Ein eiserner Hülfskörper nimmt wegen seiner geringeren Wärmeleitungsfähigkeit und seiner grösseren specifischen Wärme die Temperatur des Wärmeraumes langsamer an, verliert sie aber aus den nämlichen Gründen auch langsamer als ein Kupferkörper. Die zu benutzenden Thermometer sollen kleine, cylindrische Quecksilbergefässe, übergeschmolzene Glashülle und Milchglasscala haben und etwa 400 mm lang sein. Bei dieser Länge des Quecksilberfadens vertragen sie, weil sie in nahezu senkrechter Stellung angewendet werden, luftleer eine Erwärmung bis etwas über 300° C., ohne dass das Quecksilber siedet; will man Temperaturen bis zu 350° C. messen, so muss man Thermometer mit Stickstofffüllung anwenden. Der Transport solcher kurzen Thermometer mit Stickstofffüllung ist weniger bedenklich als der von langen, weil der Druck des Gases mehr als genügend ist, dem Druck des kurzen Quecksilberfadens auch bei umgekehrter Stellung des Thermometers zu widerstehen. Das Vorwärmen der Thermometer geschieht, indem man sie rasch durch eine Weingeistflamme oder über der Flamme eines Bunsenbrenners hin- und herbewegt; es empfiehlt sich, die Erwärmung nicht ganz, aber doch nahe bis zu der muthmaasslichen Temperatur zu treiben, weil das Aufhören des Steigens schärfer zu beobachten ist als der Uebergang vom raschen zum langsamen Fallen. Das heiss aus dem Hülfskörper herausgezogene Thermometer hänge man so an einem Haken auf, dass der untere Theil frei schwebt; bei der Berührung mit einem kalten Körper kann es zerspringen. Bei einiger Vorsicht wird man nicht leicht ein derartiges Thermometer zerbrechen oder zersprengen, und wenn ja eines verunglückt, so ist der Verlust nicht so erheblich, wie beim Zerbrechen eines langen Thermometers. Treten in dem zu untersuchenden Raume Russ oder Flugasche auf, oder bröckelt Schmutz von den Wandungen der Oeffnung ab, durch welche der Hülfskörper eingeführt wird, so überzeuge man sich von Zeit zu Zeit, dass die Höhlung des Hülfskörpers nicht so viel dieser Verunreinigungen enthält,

ss die Berührung des Thermometers mit dem Quecksilber in der hlung gestört wird [1]).

Temperaturbestimmungen durch Schmelzpunktbeobachtungen.
ngt man in einen Raum, dessen Temperatur man zu erfahren wünscht, e Reihe verschieden schwerflüssiger Substanzen, deren Schmelzpunkte her bekannt sind, und lässt sie so lange in dem Raume verweilen, s sie sicher die Temperatur desselben annehmen, so ergeben die elztemperaturen der schwerflüssigsten von den geschmolzenen und leichtflüssigsten von den fest gebliebenen Substanzen in sehr einer Weise die Grenzen, zwischen welchen die Temperatur des Rau- liegt. Leider ist die Anwendbarkeit dieser einfachen Methode aus rfachen Gründen eine beschränkte. Die zu benutzenden Substanzen sen leicht in genügender Reinheit zu beschaffen sein und dürfen sich Gebrauche nicht verändern, insonderheit keine Aenderung des elzpunktes erfahren und die Unterschiede der einzelnen Schmelzkte dürfen nicht gar zu grosse sein.

Für Temperaturen von geringer Höhe kann man Zinn, Wismuth, i, Zink und Antimon benutzen; die Schmelzpunkte sind:

Zinn	230° C.
Wismuth . . .	256° „
Blei	330° „
Zink	360° „
Antimon . . .	432° „

Diese Körper sind im Handel von genügender Reinheit zu haben; oxydiren sich zwar leicht, man kann sie aber ihres nicht gar hohen ises wegen leicht erneuern und auch durch Umschmelzen des gechten Materials das wieder verwendbare Metall von dem gebildeten yde trennen. Legirungen dieser und anderer unedler Metalle lassen zwar in sehr verschiedenen Graden der Schmelzbarkeit herstellen, aber für Temperaturbestimmungen nicht zu verwenden, weil sie ntlich ihren Schmelzpunkt durch ungleich rasche Oxydation ihrer andtheile ändern und weil wenigstens viele von ihnen grosse Neig zur Entmischung besitzen. Es fehlt deshalb an geeigneten Subzen zur Ermittelung von Temperaturen zwischen den Schmelzpunk- des Antimons und des Silbers (von 432° bis 954° C.). Für das rvall vom Schmelzpunkte des Silbers bis zu dem des Platins (1775° C.) itzen wir aber eine vortreffliche Reihe brauchbarer Substanzen in von Prinsep vorgeschlagenen Legirungen des Goldes mit Silber d mit Platin. Früher konnten diese Prinsep'schen Legirungen nur

[1]) Gute und preiswerthe Thermometer für die vorerwähnten Zwecke liefern er Anderen William Haak in Jena (gewöhnliche Grösse ohne Stickstoffung 6 Mark) und Robert Götze in Leipzig, Härtelstr. 6 (mit Stickstoffung etwa 9 Mark).

dienen zur Wiedererkennung einer gewissen, aber ihrer Höhe nac bekannten Temperatur oder zur Entscheidung, welche von zwei Te raturen die höhere ist; in neuerer Zeit aber sind die wirklichen Sch punkte dieser Legirungen von **Erhard** und **Schertel**[1]) durch ge Untersuchung mit dem Porcellanluftthermometer ermittelt worde dass sie nun zu richtigen Temperaturbestimmungen dienen können.

Die ermittelten Werthe sind folgende:

Gewichtsprocente		Schmelzpunkt	Gewichtsprocente		Schmelzp
Silber	Gold	°C.	Gold	Platin	°C.
100	—	954	65	35	1285
80	20	975	60	40	1320
60	40	995	55	45	1350
40	60	1020	50	50	1385
20	80	1045	45	55	1420
—	100	1075	40	60	1460
			35	65	1495
Gold	Platin		30	70	1535
			25	75	1570
100	—	1075	20	80	1610
95	5	1100	15	85	1650
90	10	1130	10	90	1690
85	15	1160	5	95	1730
80	20	1190	0	100	1775
75	25	1220			
70	30	1255			

Die Temperaturen sind bis zu 1400° C. mit dem Luftthermo gemessen worden; die höheren Werthe wurden durch graphische polation unter Zuhülfenahme der von **Violle** ermittelten Schmelzte ratur des Platins bestimmt.

Die oben erwähnten, leicht schmelzbaren Metalle wendet ma bequemsten in Form kleiner Ringe von etwa 1 cm Weite und Dicke an, die man in einer nach Art einer Kugelform zangenförmi gerichteten eisernen Form giesst. Man hängt die Ringe entwed einen Draht, dessen unteres Ende man zu einer Oese biegt oder se sie auf einen dünnen Eisenstab, der am Ende mit einem Querbolze

[1]) Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachs das Jahr 1879.

ben ist, damit die Ringe nicht herunter gleiten können. Das Einaken der Ringe am Drahte ist, wenn es die örtlichen Verhältnisse statten, dem Einschieben am Stabe vorzuziehen, weil der dünnere raht rascher selbst warm wird und deshalb den Ringen weniger Wärme tzieht. Es ist nöthig, die der Einwirkung der Hitze ausgesetzten inge von Zeit zu Zeit etwas zu erschüttern, weil eine unter dem Einusse der heissen Luft sich bildende Oxydhaut das Abtropfen des gehmolzenen Metalls erschweren kann; die Erschütterungen dürfen aber ur mässige sein, weil einige von den Metallen schon bei einer weit ter ihrem Schmelzpunkte liegenden Temperatur zerbrechlich sind.

Will man die geschmolzenen Metalle nicht verloren geben, so muss an die Ringe einzeln in kleinen, nicht zu flachen Löffeln aus Schwarzlech der Einwirkung der Wärme aussetzen; auch dabei ist ein gelindes chütteln nöthig, damit nicht die gebildete Oxydhaut die Ringform auch ach dem Schmelzen erhält. Die Anwendung der Löffel verlangsamt ber die Erwärmung der Ringe erheblich und dürfte sich höchstens bei Vismuth wegen des höheren Preises dieses Metalles empfehlen.

Die Metalle für die Prinsep'schen Legirungen müssen im Zustande rösster Reinheit angewendet werden; man darf dieselben also nur aus iner zuverlässigen Quelle beziehen, wenn man nicht in der Lage ist, ie selbst rein darstellen zu können. Für die Herstellung der verschieenen Mischungsverhältnisse ist es am bequemsten, die Metalle zu Draht iehen zu lassen (das Ziehen von reinem Gold und Silber ist wegen er geringen Festigkeit des Materials schwieriger, als das der gewöhnich verarbeiteten, legirten Metalle, gelingt aber bis zu einer Drahtdicke on $\frac{1}{2}$ mm recht gut). Von den Drähten werden Stücke von einiger Länge genau gemessen und gewogen; man kann dann leicht berechnen, welche Längen man abzuschneiden hat, um die verlangten Gewichte zu ekommen — ein unmittelbares Abwägen der einzelnen gebrauchten Gewichtsmengen ist mühsam und nur mit einer ganz feinen Wage ausührbar, weil man die einzelnen Legirungen nur in Quantitäten von $\frac{1}{10}$ is $\frac{1}{6}$ g herstellt und verwendet; selbst dann, wenn man sich einen grösseren Vorrath davon beschaffen will, empfiehlt es sich, die einzelnen Portionen einer und derselben Legirung getrennt aus ihren Bestandheilen zusammen zu schmelzen, weil beim Schmelzen grösserer Mengen Ungleichmässigkeiten in der Mischung auftreten können.

Die zu einer Probe zu vereinigenden Metalle werden auf einer Kreideunterlage mit dem Löthrohr zusammengeschmolzen. Nur die Silbergoldlegirungen lassen sich vor dem gewöhnlichen Löthrohre gut durchschmelzen. Zur völligen Vereinigung der Platingoldlegirungen braucht man eine mit Sauerstoff gespeiste Flamme; man leitet entweder Sauerstoffgas anstatt der Luft in ein Gaslöthrohr oder bläst Sauerstoff durch in gewöhnliches Löthrohr in die Flamme eines Gemenges von 2 Volumheilen Aether und 1 Volumtheil absolutem Weingeist, das man in einer gewöhnlichen Weingeistlampe brennt. Die Sauerstoffflamme lässt man

nur so lange einwirken, dass das schon vorher so viel wie möglich vor dem gewöhnlichen Löthrohre zusammengeschmolzene Metallkorn eben durchschmilzt, wozu wenige Secunden genügen. Würde man die äusserst heisse Flamme zu lange einwirken lassen oder sich derselben gleich von vornherein zum Zusammenschmelzen der beiden Metalle bedienen, so könnte etwas von dem leichter flüchtigen Golde verdampfen und somit eine goldärmere Legirung entstehen als man erreichen will.

Die geschmolzenen Metallkörner lässt man rasch erkalten und schlägt sie dann mit dem Hammer flach, damit eine deutliche Formveränderung eintritt, wenn sie beim Gebrauch wieder schmelzen. Erkalten bei der Benutzung zur Temperaturbestimmung die geschmolzenen Körner langsam oder bleiben sie längere Zeit einer Temperatur ausgesetzt, welche ihren Schmelzpunkt nicht erreicht, ihm aber nahe kommt, so findet ein Krystallinischwerden und eine mehr oder weniger weitgehende Entmischung der Legirung statt, welche bei den Platingoldlegirungen durch das Auftreten einer mehr gelblichen Farbe sich bemerklich macht; solche Körner muss man vor neuem Gebrauche umschmelzen. Es empfiehlt sich, die Metallstückchen jedesmal der Einwirkung der zu messenden Temperatur nur so lange auszusetzen, bis sie diese angenommen haben; bei längerem Verweilen in der Hitze kann das Krystallinischwerden der nicht zum Schmelzen kommenden Legirungen die Unterscheidung von den wirklich geschmolzenen erschweren.

Ist man sicher, dass in dem Raume, in welchem die Legirungen erhitzt werden, ein Ueberschuss von Sauerstoff herrscht, so dass keinerlei Reduction stattfinden kann, so benutzt man als Unterlage für die Proben eine aus feuerfestem Thon und Quarz hergestellte Chamottemasse; in die ebene Oberfläche eines cylindrischen Stücks von solcher Masse bohrt man kleine Vertiefungen zur Aufnahme der Metallstückchen und bedeckt das Stück mit einem gewölbten Deckel aus gleicher Masse, wenn es gilt, etwaige Verunreinigungen von den Metallproben abzuhalten.

Bei der Einwirkung reducirender Feuergase überziehen sich die auf Chamotte liegenden Platingoldlegirungen mit einer dünnen Schlackenhaut und nehmen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt an, wahrscheinlich durch Aufnahme von Silicium aus der Kieselsäure der Chamottemasse. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, muss man, wenn man nicht eines Ueberschusses an Sauerstoff sicher ist, den Metallstückchen eine kieselsäurefreie Unterlage geben, am besten eine in ein Schälchen aus feuerfester Masse fest eingedrückte Schicht von reiner Magnesia.

Calorimetrische Bestimmungen. Bringt man zwei Körper von verschiedener Temperatur in innige Berührung, so giebt der wärmere an den kälteren so lange Wärme ab, bis beide gleich warm sind. Unter gewissen Voraussetzungen kann man aus den beiden bekannten Anfangstemperaturen die gemeinschaftliche Endtemperatur berechnen, ma

ınn aber auch die Anfangstemperatur des einen Körpers berechnen, ann man die Anfangstemperatur des anderen und die gemeinschaftliche ndtemperatur beider kennt.

Zur Untersuchung erhitzter Gebläseluft hat man mehrfach vorgeblagen, einen kleinen Theil von dieser mit einer grösseren Menge geöhnlicher Luft zu mischen und das Gemenge auf ein Quecksilberthermometer wirken zu lassen [1]. Dieses Verfahren kann einen brauchbaren nhalt geben für die Beurtheilung, ob die Temperatur ein Mal höher ler niedriger ist, als die andere, wenn die Mengung immer unter öglichst gleichen Umständen geschieht; eine wirkliche Messung ist ber auf diese Weise nicht zu erreichen, weil das Mischungsverhältniss er kalten und warmen Luft weder genau zu ermitteln, noch überhaupt iher constant zu halten ist. Selbst wenn, wie es nach dem Vorschlage on Bradbury geschehen soll, kalte und heisse Luft unter gleichem ruck durch Oeffnungen von verschiedenem Querschnitt getrieben wird, nd die gemischten Mengen keineswegs den Querschnitten proportional nd das Mischungsverhältniss ist mit der Temperatur der heissen Luft eränderlich.

Dagegen lässt sich aus der von einem gewogenen, erhitzten Metalltück an eine bestimmte, kalte Wassermasse abgegebenen Wärmemenge ie anfängliche Temperatur des Metallstücks in befriedigender Weise rmitteln. Als Metall ist zumeist Schmiedeeisen oder Platin benutzt rorden, zum Theil auch Kupfer, welches sich aber weniger empfiehlt wegen eines niedrigeren Schmelzpunktes und weil es sich schwerer als Eisen earbeiten lässt. Platin ist an sich ganz empfehlenswerth, aber zu theuer; n der Hitze leidet es vielfach durch Berührung mit anderen Stoffen und ei der praktischen Verwendung kann es sogar leicht geschehen, dass in erhitztes Stück im Ofen verloren geht. Eisen nutzt sich zwar in der lühhitze rasch ab; es bedeckt sich mit einer Oxydschicht, welche nach edem Gebrauche durch Abputzen entfernt werden muss; die dadurch eranlasste Arbeit ist aber so gering und ein gelegentlicher Ersatz der chliesslich unbrauchbar werdenden Eisenstücke so wenig kostspielig, lass das Schmiedeeisen als das für praktische Zwecke geeignetste Maerial erscheint; es soll deshalb hier ausschliesslich in Betracht gezogen rerden.

Die zu erhitzenden Eisenstücke erhalten am besten Kugelform, weil ich Kugeln am leichtesten in das die Wassermasse enthaltende Gefäss, as Calorimeter, bringen lassen. Massive Kugeln nehmen die Wärme u langsam an und geben sie zu langsam wieder ab, überdies zerreissen nd zerspringen sie leicht bei der plötzlichen Abkühlung, sie werden eshalb nach dem Vorgange von Schneider [2]) nach drei auf einander

---

[1]) Main, Dingler's polyt. Journ. Bd. 221, S. 117; Hobson, dass. Bd. 222, 46; Bradbury, dass. Bd. 223, S. 621.

[2]) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1875, S. 16.

rechtwinkeligen Durchmessern durchbohrt, wie Fig. 7 im Durchsch
zeigt. Die Form, welche Verfasser dem Calorimeter für Tempera

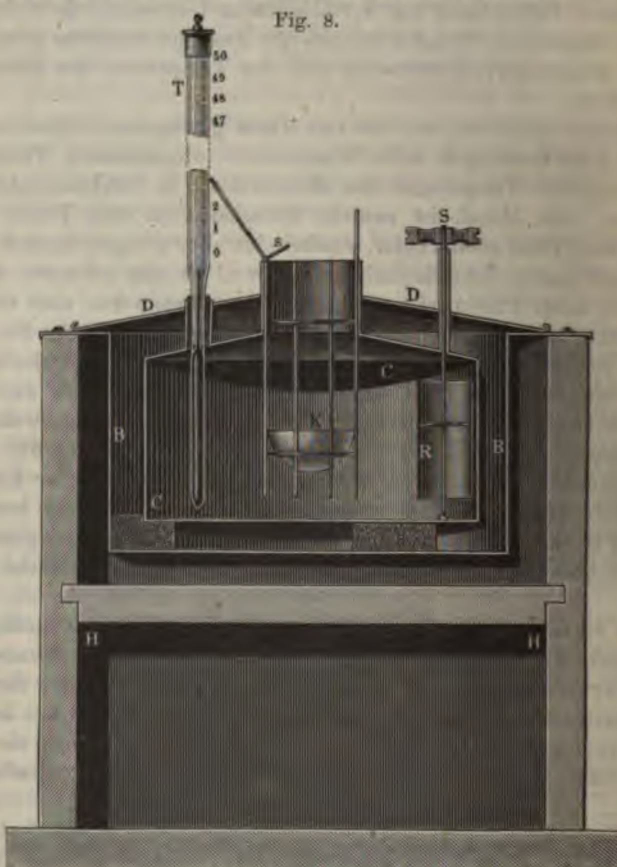
Fig. 7.



Nat. Grösse.

bestimmungen giebt, ist in Fig. 8 im Du
schnitt, in Fig. 9 in äusserer Ansicht da
stellt. Das eigentliche Calorimetergefäss
besteht aus dünnem Messingblech, es fasst
1 kg Wasser und ist unten cylindrisch, o
conisch; das Verhältniss der Höhe zum Du
messer ist so gewählt, dass die Oberfläche th
lichst klein ist, um den Verlust oder die Zu
von Wärme durch Strahlung und Leitung m
lichst zu vermindern. Ein cylindrisches Ge
von blankem Weissblech *BB* mit losem conischem Deckel *DD* umg
in einem Abstande von etwa 1 cm das Calorimetergefäss, das durch

Fig. 8.



$^1/_3$ nat. Gr.

send geschnittene, in BB gekittete Korkstücke getragen wird. BB in dem hölzernen Kasten HH befestigt; da Holz und stagnirende t die Wärme sehr schlecht leiten und blankes Metall die Wärme-hlung abhält, ist auf solche Weise eine sehr vollkommene Wärme-ation erzielt. Von den drei cylindrischen Hälsen des Calorimeter-asses dient der mittelste zum Einwerfen der Eisenkugel, in den testen wird das Thermometer T mittels eines durchbohrten Korkes ht eingesetzt; durch den ganz engen geht die Achse des Rührers R. ser besteht aus einem Rädchen mit sechs schiefstehenden Flügeln,

Fig. 9.



$^1/_4$ nat. Gr.

ches in einer oben und unten offenen, ganz dünnwandigen Messing-re läuft; die Achse ist oben vierkantig, damit man eine Schnur-e S aufstecken kann. Durch eine über das aussen am Holzkasten ndliche Kurbelrad und über drei Führungsrollen laufende dünne nur lässt sich R in rasche Drehung versetzen; die dadurch be-kte lebhafte Circulation des Wassers befördert die Ausgleichung der peratur im Calorimeter. Das Thermometer T hat eine in Zehntel-le getheilte Scala, an der noch Hundertelgrade nach Schätzung ab-sen werden können; das dünne cylindrische Quecksilbergefäss des-

Zum Gebrauche wird das Calorimeter in der aus der Beschreibung und den Figuren ersichtlichen Weise zusammengesetzt, mit frischem Wasser gefüllt, dann wird der Drahtkorb eingehängt, unmittelbar vor dem Einbringen der Kugel wird der Rührapparat so lange in Bewegung gesetzt, bis das Thermometer unveränderlich feststeht und nun die Temperatur (Anfangstemperatur des Calorimeters) abgelesen. Beim Einbringen der Kugel achte man darauf, mit der Zange oder dem Löffel das Thermometer und die Schnur der Rührvorrichtung nicht zu verletzen; hat man keine ganz sichere Hand, so kann man entweder aus ein paar Ziegelsteinen oder dergleichen eine Auflage nahe am Calorimeter schaffen, auf die man Zange oder Löffel stützt, oder besser noch über dem Calorimeter eine Art Trichter aus Blech anbringen, in den man die Kugel schüttet. Sofort nach dem Einwerfen der Kugel handhabt man die Rührvorrichtung so lange, bis das Thermometer nicht mehr steigt, worauf wieder die Temperatur (Endtemperatur des Calorimeters) abgelesen wird.

Der Unterschied der Anfangs- und Endtemperatur, multiplicirt mit dem in Kilogrammen ausgedrückten Wasserwerth des gefüllten Calorimeters, giebt die von der Eisenkugel an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge in Calorien; zeigt das Thermometer des oben als Beispiel angeführten Calorimeters vor dem Einbringen der Kugel 16,45^0, nach dem Einbringen 28,97^0, so ist diese Wärmemenge:

$$(28{,}97 - 16{,}45) \,.\, 1{,}024 = 12{,}82 \text{ Calorien.}$$

Nun ermittelt man zunächst, welche Wärmemenge 1 kg Eisen abgeben würde, wenn es sich um ebenso viele Grade abkühlt, wie die Kugel, entweder mit Hülfe der Proportion:

$$(\text{Kugelgewicht}) : (1 \text{ kg}) = (\text{Wärmeabgabe der Kugel}) : x,$$

oder bequemer mit Hülfe der Tabelle I.[1]); diese enthält für alle Kugelgewichte von 50 bis 90 g die Wärmemenge, welche das Kilogramm Eisen abgiebt, wenn die Wärmeabgabe der Kugel 1, 2, 3 ... 9 Calorien beträgt.

Ist in obigem Beispiele das Gewicht der Kugel 70,8 g, so ergiebt die Tabelle:

für 1 Calorie 14,12, folglich für 10 Calorien . . .	141,2
für 2 Calorien	28,25
für 8 Calorien 112,99, folglich für 0,8 Calorien . .	11,299
für 2 Calorien 28,25, folglich für 0,02 Calorien . .	0,2825
Summa	181,0315

Die gesuchte Wärmemenge ist also 181,03 Calorien.

Die Wärmemenge, welche 1 kg Eisen beim Erwärmen aufnimmt oder beim Abkühlen abgiebt, ist nicht einfach der Temperatur proportional, weil die specifische Wärme des Eisens mit der Temperatur er-

[1]) Am Schluss des Capitels.

lich zunimmt [1]); es würde deshalb sehr umständlich sein, auf alge-
ischem Wege aus der pro Kilogramm Eisen abgegebenen Wärme-
ıge und der Endtemperatur der Kugel (und des Calorimeters) die
angstemperatur der Kugel zu ermitteln; die Rechnung gestaltet sich
r äusserst einfach bei Benutzung der Tabelle II. Diese enthält die
ırmemengen, welche zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen auf
schiedene Temperaturen erforderlich sind. Man entnimmt aus der
ten Doppelspalte die Wärmemenge für die Endtemperatur der Kugel
l des Calorimeters, addirt zu dieser die pro Kilogramm abgegebene
ırmemenge und sucht die dieser Summe entsprechende Temperatur T auf.

In unserem Beispiele ist die Endtemperatur des Calorimeters 28,97° C., gerundet 29°.

Wärmemenge für 29°	3,10
Wärmeabgabe pro Kilogramm Eisen. .	181,03
Summa	184,13 Calorien.

Die nächsten Zahlen der Tabelle sind 182,97 Calorien für 1090°
d 185,55 Calorien für 1100°; die gesuchte Anfangstemperatur der
ıgel ist also zwischen 1090 und 1100° C. Durch Interpolation liesse
h die Temperatur noch genauer zu 1094,6° ermitteln; diese Inter-
lation ist aber zwecklos, weil die wirklich erreichbare Genauigkeit der
stimmung nur eine mässige ist. Aus diesem Grunde sind auch die
hlen der Tabellen I. und II. nicht weiter als bis auf Hundertelcalorien
gegeben, und die Werthe der Tabelle II. nur von 300 bis 500° von
ad zu Grad, von 500 bis 1000° von 5 bis zu 5° und über 1000° nur
n 10 zu 10° berechnet.

Für Temperaturen unter 300° wird man nicht die calorimetrische
ethode, sondern das Quecksilberthermometer benutzen. Die erste
oppelspalte der Tabelle II. giebt die Werthe für die Endtemperatur
s Calorimeters von 10 bis 40°; über 40° soll das Calorimeter nicht
arm werden, weil dann die Verluste durch Strahlung und Leitung zu
ross und die Ausdehnung des Wassers zu merklich werden.

Sollen mehrere Versuche hinter einander gemacht werden, so hebt
ıan den Drahtkorb mit der Kugel aus dem Calorimeter, neigt ihn so,
ass der oben befindliche, als Griff dienende Bügel die tiefste Stelle
innimmt und die Kugel herausrollt und setzt ihn wieder ein. (Neigt
ıan den Korb so, dass das Charnier des Deckels die tiefste Stelle ein-

---

[1]) Nach der Untersuchung des Verfassers (siehe das Citat auf S. 55) ist die
pecifische Wärme des Schmiedeeisens c_t bei der Temperatur t:

$$c_t = 0{,}105\,907 + 0{,}000\,065\,38\,t + 0{,}000\,000\,066\,477\,t^2,$$

ie mittlere specifische Wärme $c_{t_1 t_2}$ zwischen den Temperaturen t_1 und t_2:

$$c_{t_1 t_2} = 0{,}105\,907 + 0{,}000\,032\,69\,(t_2 + t_1) + 0{,}000\,000\,011\,079\,5\,(t_2^2 + t_1^2 + [t_2 + t_1]^2)$$

nd die zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen von 0° auf t^0 erforderliche
ärmemenge W:

$$W = 0{,}105\,907\,t + 0{,}000\,032\,69\,t^2 + 0{,}000\,000\,022\,159\,t^3.$$

nimmt, so kommt die Kugel nicht heraus, sondern bleibt an dem Stifte hängen.) Ist das Wasser so warm geworden, dass beim nächsten Versuche eine Erwärmung auf oder über 40° eintreten kann, so wird das Calorimeter entleert und mit frischem Wasser gefüllt; um nicht Alles aus einander nehmen zu müssen, kann man sich bei mehreren, rasch nach einander anzustellenden Versuchen zur Entleerung eines Hebers bedienen; nach einer grösseren Zahl von Versuchen muss aber das Calorimeter ausgespült werden, um den von den Kugeln abgelösten Hammerschlag zu entfernen [1]).

Ein etwas einfacher construirtes Calorimeter ist von Fischer angegeben [2]), dasselbe kann auch mit Nutzen verwendet werden, erfordert aber jedesmal eine Abwägung des Wassers, was im Laboratorium nicht stört, bei technischem Gebrauche aber zu manchen Unbequemlichkeiten führt.

Das elektrische Widerstandspyrometer von William Siemens. Der elektrische Leitungswiderstand metallischer Körper wächst mit der Temperatur. Siemens [3]) hat eine höchst sinnreiche Vorrichtung construirt, welche gestattet, den Widerstand eines der Hitze ausgesetzten Platindrahtes in viel bequemerer Weise, als solche Messungen gewöhnlich

Fig. 14.



ausgeführt werden, zu ermitteln und zur Bestimmung der Temperatur des Drahtes zu verwenden.

Der sehr feine Platindraht hat bei 0° C. einen Widerstand von 10 Siemens'schen Quecksilbereinheiten. Er ist grösstentheils aufgewickelt auf einen Cylinder aus feuerfestem Thon, in dessen Oberfläche eine doppelgängige Schraubenlinie zur Aufnahme des Drahtes eingeschnitten ist; ein kleiner Theil des Drahtes ist in zwei geraden, parallelen Lagen auf-

---

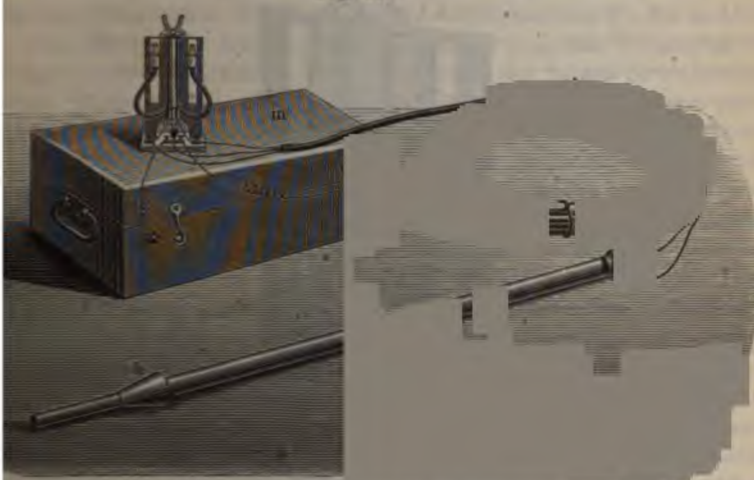
[1]) Das Calorimeter nach der hier beschriebenen Einrichtung liefert Mechaniker Lorenz in Chemnitz zum Preise von 36 Mark (ohne Thermometer), Kugeln und Zangen oder Löffel sind von demselben auch zu beziehen, können aber zumeist einfacher am Orte des Gebrauchs angefertigt werden, weil sich da, wo häufig Messungen hoher Temperaturen auszuführen sind, gewöhnlich eine Reparaturwerkstatt befindet. Thermometer zum Calorimeter sind aus den auf S. 61 angegebenen Quellen zu beziehen.

[2]) Dingler's polyt. Journal, 1877, Bd. 225, S. 467. Die a. a. O. befindliche Bemerkung über ein Calorimeter des Verfassers bezieht sich nicht auf die hier beschriebene, sondern eine ältere, für Laboratoriumsgebrauch bestimmte Form.

[3]) Proceedings of the Royal Society, 1871, Nr. 128. Dingler's polyt. Journ. 1871, Bd. 201, S. 41; 1873, Bd. 209, S. 419; 1875, Bd. 217, S. 291; 1876, Bd. 221, S. 468.

ant und trägt eine zur Justirung dienende, verstellbare Klemme latin. Der Thoncylinder ist zum Schutze mit einem schmiedeen Rohr, Fig. 14, umgeben; zur grösseren Sicherheit liegt zwischen Eisenrohre und dem Thoncylinder noch ein dünner Platinmantel; ist sammt der zu möglichster Verhinderung des Schlotterns dien Asbestfüllung in der Zeichnung der Deutlichkeit wegen wegge. Mittels eines conischen Verbindungsrohres *K* ist das den Thoner sammt dem Platindrahte enthaltende Eisenrohr an ein längeres ohr angesetzt; Fig. 15 zeigt dieses und die übrigen Theile des ates in ihrer Verbindung. Ein dickerer Platindraht ist mit dem Ende, zwei sind mit dem anderen Ende des dünnen Drahtes vern und etwa in der Mitte des langen Rohres an Kupferdrähte ge, welche zu drei Klemmschrauben am Ende des langen Rohres führen.

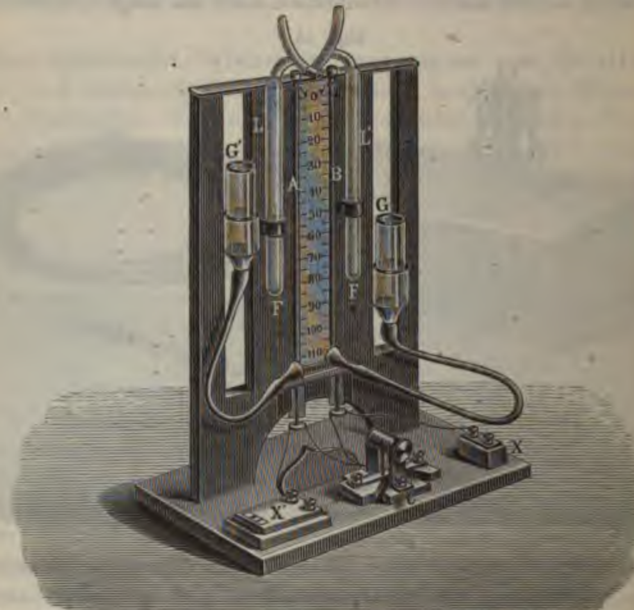
Fig. 15.



rgeschobene Thonröhrchen isoliren diese Drähte unter einander und dem Eisenrohre; die Klemmschrauben sind gleichfalls auf einer be *t* von isolirendem Material angebracht. Drei isolirte, zu einem l von ca. 23 m Länge vereinigte Kupferdrähte dienen zur Verbin der Klemmschrauben am Eisenrohre mit denen des in Fig. 16 (a. f. S.) iders dargestellten Differentialvoltameters, zwei kurze, mit Guttaa überzogene Drähte zur Verbindung des am Differentialvoltameter brachten Commutators mit den Polen einer tragbaren Batterie von clanché-Elementen, die in einem hölzernen Kasten *m* enthalten sind. Verhütung falscher Verbindungen sind die einander entsprechenden mschrauben am Differentialvoltameter und am Eisenrohre, sowie die n der Kupferdrähte des Kabels mit gleichen Marken (X, X' und C) hen; die mit der Batterie zu verbindenden Klemmen des Commus tragen die Marken B und B.

Die Einrichtung des Differentialvoltameters ist folgende: Au verticalen Brette sind zwei kleine Wasserzersetzungsapparate (Volta *AA* und *BB* befestigt, bestehend aus je einem cylindrischen Glasg das oben eine gut calibrirte Glasröhre, seitlich einen kurzen Rohr und unten einen Stopfen trägt, durch den zwei dicke Platindrähte g Die seitlichen Rohransätze sind durch Kautschukschläuche verb mit kleinen, oben offenen Glasgefässen GG', deren Fassungen in Nuthen des verticalen Brettes verschiebbar sind, so dass man de fässen verschiedene Höhen geben kann. Die oberen Enden der ca ten Röhren sind verschlossen durch Kautschukpolster, welche a horizontalen Armen zweier Winkelhebel sitzen. Schwere Messingcy

Fig. 16.



LL_1 am Ende der horizontalen Hebelarme drücken die Polster f wöhnlich fest; um die Polster zu lüften, drückt man die aufrecht s den Arme der Winkelhebel gegen einander. An den calibrirten R befinden sich Scalen zur Ablesung der entwickelten Knallgasme diese Scalen sind mit V und V_1 bezeichnet. Je einer von den P drähten der Voltameter ist mit dem Commutator verbunden, der a von dem mit V bezeichneten Voltameter mit einem auf dem Stati Differentialvoltameters links angebrachten Neusilberwiderstand v Siemens-Einheiten. Die beiden Wasserzersetzungsapparate werde verdünnter Schwefelsäure (13 bis 14 g Schwefelsäurehydrat in 10 gefüllt. Man giebt zunächst den beiden beweglichen Glasgefässen

edrigsten Stand, lüftet die Kautschukpolster, giesst in die beweglichen lasgefässe die verdünnte Säure mittels eines kleinen Trichters ein, beegt diese Gefässe einige Mal auf und ab, um etwaige Luftblasen aus ›n Kautschukschläuchen zu entfernen, hebt dann die Gefässe so hoch, ıss die Flüssigkeit sich in den calibrirten Röhren genau auf den Nullunkt der Scala stellt und lässt nun erst die Kautschukpolster nieder.

Nachdem man den Commutator so gedreht hat, dass die leitende erbindung seiner Theile unterbrochen ist, dass also die beiden Federn sselben auf dem Hartgummi und nicht auf dem Messing aufliegen, rbindet man Batterie, Differentialvoltameter, Kabel und Eisenrohr nach orschrift der angebrachten Marken. Dreht man den Commutator um)^0, so dass die Federn desselben auf den Messingsegmenten aufliegen, durchläuft der Strom den mit *C* markirten Draht und theilt sich dicht ı dem feinen Platindraht in zwei Zweige, von denen der eine durch ›en diesen Platindraht, den Draht X_1 und das Voltameter V_1, der andere urch den Draht X, den Neusilberwiderstand und das Voltameter V ım Commutator zurückkehrt. Die Intensitäten der beiden Stromzweige ınd den Widerständen in den beiden Zweigleitungen umgekehrt proortional, je höher also die Temperatur und je grösser somit der Widertand des Platindrahtes ist, ein um so kleinerer Theil des Stromes geht urch das Voltameter V_1, ein um so grösserer durch das andere V, um o mehr Knallgas wird in dem letzteren, um so weniger in dem ersteren ntwickelt. Um eine ungleiche Polarisation der Voltameterelektroden u vermeiden, wendet man etwa alle 10 Secunden den Commutator um 180^0 behufs Umkehrung der Stromrichtung; hat sich in dem Voltameter, welches die geringere Stromstärke zeigt, so viel Knallgas entwickelt, dass die Flüssigkeit bis mindestens zum fünfzigsten Scalenstrich gesunken ist, so dreht man den Commutator wieder um 90^0, so dass der Strom unterbrochen wird. Hierauf schiebt man die beweglichen Glasgefässe so weit herunter, dass das Niveau in jedem derselben gleich hoch mit dem in der communicirenden calibrirten Röhre wird, damit das Knallgas in diesen Röhren unter Atmosphärendruck kommt; endlich liest man die entwickelten Gasvolumina an den Scalen ab. Diese Volumina sind den Widerständen in den beiden Zweigen umgekehrt proportional, und da man alle anderen Widerstände ausser dem des erhitzten Platindrahtes kennt [1]), so lässt sich auch der Widerstand und daraus die

---

[1]) Der Widerstand jedes Voltameters beträgt 2 S.-E., der der Drähte X, ıd X_1 je 1 S.-E. Die Aenderungen der Widerstände in diesen Drähten sind nerheblich, weil nur ein Theil der im Eisenrohre liegenden Zuleitungen mit rhitzt wird, die übrigen Theile der Leitung nur den mässigen Schwankungen er Lufttemperatur unterliegen und die ganzen Widerstände der Leitungen icht gross sind. Der Neusilberwiderstand ist zwar an sich gross, ändert sich ›er nicht merklich, weil er auch nur der Lufttemperatur ausgesetzt ist und r specifische Leitungswiderstand des Neusilbers nur wenig von der Temperar abhängt.

Tabelle I.

Zur Berechnung der von der Eisenmasse abgegebene Wärmemenge auf 1 Kilogramm Eisen.

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
50,0	20,00	40,00	60,00	80,00	100,00	120,00	140,00	160,00	1
1	19,96	39,92	59,88	79,84	99,80	119,76	139,72	159,68	1
2	19,92	39,84	59,76	79,68	99,60	119,52	139,44	159,36	1
3	19,88	39,76	59,64	79,52	99,40	119,28	139,17	159,05	1
4	19,84	39,68	59,52	79,37	99,21	119,05	138,89	158,73	1
50,5	19,80	39,60	59,41	79,21	99,01	118,81	138,61	158,42	1
6	19,76	39,53	59,29	79,05	98,81	118,58	138,34	158,10	1
7	19,72	39,45	59,17	78,90	98,62	118,34	138,07	157,79	1
8	19,69	39,37	59,06	78,74	98,43	118,11	137,80	157,48	1
9	19,65	39,29	58,94	78,59	98,23	117,88	137,52	157,17	1
51,0	19,61	39,22	58,82	78,43	98,04	117,65	137,25	156,86	1
1	19,57	39,14	58,71	78,28	97,85	117,42	136,99	156,56	1
2	19,53	39,06	58,59	78,13	97,66	117,19	136,72	156,25	1
3	19,49	38,99	58,48	77,97	97,47	116,96	136,45	155,95	1
4	19,46	38,91	58,37	77,82	97,28	116,73	136,19	155,64	1
51,5	19,42	38,83	58,25	77,67	97,09	116,50	135,92	155,34	1
6	19,38	38,76	58,14	77,52	96,90	116,28	135,66	155,04	1
7	19,34	38,68	58,03	77,37	96,71	116,05	135,40	154,74	1
8	19,31	38,61	57,92	77,22	96,53	115,83	135,14	154,44	1
9	19,27	38,54	57,80	77,07	96,34	115,61	134,87	154,14	1
52,0	19,23	38,46	57,69	76,92	96,15	115,38	134,62	153,85	1
1	19,19	38,39	57,58	76,78	95,97	115,16	134,36	153,55	1
2	19,16	38,31	57,47	76,63	95,79	114,94	134,10	153,26	1
3	19,12	38,24	57,36	76,48	95,60	114,72	133,84	152,96	1
4	19,08	38,17	57,25	76,34	95,42	114,50	133,59	152,67	1
52,5	19,05	38,10	57,14	76,19	95,24	114,29	133,33	152,38	1
6	19,01	38,02	57,03	76,05	95,06	114,07	133,08	152,09	1
7	18,98	37,95	56,93	75,90	94,88	113,85	132,83	151,80	1
8	18,94	37,88	56,82	75,76	94,70	113,64	132,58	151,52	1
9	18,90	37,81	56,71	75,61	94,52	113,42	132,33	151,23	1

.e	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	18,87	37,74	56,60	75,47	94,34	113,21	132,08	150,94	169,81
	18,83	37,66	56,50	75,33	94,16	112,99	131,83	150,66	169,49
	18,80	37,59	56,39	75,19	93,98	112,78	131,58	150,38	169,17
	18,76	37,52	56,29	75,05	93,81	112,57	131,33	150,09	168,86
	18,73	37,45	56,18	74,91	93,63	112,36	131,09	149,81	168,54
	18,69	37,38	56,07	74,77	93,46	112,15	130,84	149,53	168,22
	18,66	37,31	55,97	74,63	93,28	111,94	130,60	149,25	167,91
	18,62	37,24	55,87	74,49	93,11	111,73	130,35	148,98	167,60
	18,59	37,17	55,76	74,35	92,94	111,52	130,11	148,70	167,29
	18,55	37,11	55,66	74,21	92,76	111,32	129,87	148,42	166,98
	18,52	37,04	55,56	74,07	92,59	111,11	129,63	148,15	166,67
	18,48	36,97	55,45	73,94	92,42	110,91	129,39	147,87	166,36
	18,45	36,90	55,35	73,80	92,25	110,70	129,15	147,60	166,05
	18,42	36,83	55,25	73,66	92,08	110,50	128,91	147,33	165,75
	18,38	36,76	55,15	73,53	91,91	110,29	128,68	147,06	165,44
	18,35	36,70	55,05	73,39	91,74	110,09	128,44	146,79	165,14
	18,32	36,63	54,95	73,26	91,58	109,89	128,21	146,52	164,84
	18,28	36,56	54,84	73,13	91,41	109,69	127,97	146,25	164,53
	18,25	36,50	54,74	72,99	91,24	109,49	127,74	145,99	164,23
	18,21	36,43	54,64	72,86	91,07	109,29	127,50	145,72	163,93
	18,18	36,36	54,55	72,73	90,91	109,09	127,27	145,45	163,64
	18,15	36,30	54,45	72,60	90,74	108,89	127,04	145,19	163,34
	18,12	36,23	54,35	72,46	90,58	108,70	126,81	144,93	163,04
	18,08	36,17	54,25	72,33	90,42	108,50	126,58	144,67	162,75
	18,05	36,10	54,15	72,20	90,25	108,30	126,35	144,40	162,45
	18,02	36,04	54,05	72,07	90,09	108,11	126,13	144,14	162,16
	17,99	35,97	53,96	71,94	89,93	107,91	125,90	143,88	161,87
	17,95	35,91	53,86	71,81	89,77	107,72	125,67	143,63	161,58
	17,92	35,84	53,76	71,68	89,61	107,53	125,45	143,37	161,29
	17,89	35,78	53,67	71,56	89,45	107,33	125,22	143,11	161,00
	17,86	35,71	53,57	71,43	89,29	107,14	125,00	142,86	160,71
	17,83	35,65	53,48	71,30	89,13	106,95	124,78	142,60	160,43
	17,79	35,59	53,38	71,17	88,97	106,76	124,56	142,35	160,14
	17,76	35,52	53,29	71,05	88,81	106,57	124,33	142,10	159,86
	17,73	35,46	53,19	70,92	88,65	106,38	124,11	141,84	159,57

Gramme Eisen	Calorien							
	1	2	3	4	5	6	7	8
56,5	17,70	35,40	53,10	70,80	88,50	106,19	123,89	141,59
6	17,67	35,34	53,00	70,67	88,34	106,01	123,67	141,34
7	17,64	35,27	52,91	70,55	88,18	105,82	123,46	141,09
8	17,61	35,21	52,82	70,42	88,03	105,63	123,24	140,85
9	17,57	35,15	52,72	70,30	87,87	105,45	123,02	140,60
57,0	17,54	35,09	52,63	70,18	87,72	105,26	122,81	140,35
1	17,51	35,03	52,54	70,05	87,57	105,08	122,59	140,11
2	17,48	34,97	52,45	69,93	87,41	104,90	122,38	139,86
3	17,45	34,90	52,36	69,81	87,26	104,71	122,16	139,62
4	17,42	34,84	52,26	69,69	87,11	104,53	121,95	139,37
57,5	17,39	34,78	52,17	69,57	86,96	104,35	121,74	139,13
6	17,36	34,72	52,08	69,44	86,81	104,17	121,53	138,89
7	17,33	34,66	51,99	69,32	86,66	103,99	121,32	138,65
8	17,30	34,60	51,90	69,20	86,51	103,81	121,11	138,41
9	17,27	34,54	51,81	69,08	86,36	103,63	120,90	138,17
58,0	17,24	34,48	51,72	68,97	86,21	103,45	120,69	137,93
1	17,21	34,42	51,64	68,85	86,06	103,27	120,48	137,69
2	17,18	34,36	51,55	68,73	85,91	103,09	120,27	137,46
3	17,15	34,31	51,46	68,61	85,76	102,92	120,07	137,22
4	17,12	34,25	51,37	68,49	85,62	102,74	119,86	136,99
58,5	17,09	34,19	51,28	68,38	85,47	102,56	119,66	136,75
6	17,06	34,13	51,19	68,26	85,32	102,39	119,45	136,52
7	17,04	34,07	51,11	68,14	85,18	102,21	119,25	136,29
8	17,01	34,01	51,02	68,03	85,03	102,04	119,05	136,05
9	16,98	33,96	50,93	67,91	84,89	101,87	118,85	135,82
59,0	16,95	33,90	50,85	67,80	84,75	101,69	118,64	135,59
1	16,92	33,84	50,76	67,68	84,60	101,52	118,44	135,36
2	16,89	33,78	50,68	67,57	84,46	101,35	118,24	135,14
3	16,86	33,73	50,59	67,45	84,32	101,18	118,04	134,91
4	16,84	33,67	50,51	67,34	84,18	101,01	117,85	134,68
59,5	16,81	33,61	50,42	67,23	84,03	100,84	117,65	134,45
6	16,78	33,56	50,34	67,11	83,89	100,67	117,45	134,23
7	16,75	33,50	50,25	67,00	83,75	100,50	117,25	134,00
8	16,72	33,44	50,17	66,89	83,61	100,33	117,06	133,78
9	16,69	33,39	50,08	66,78	83,47	100,17	116,86	133,56

amme isen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60,0	16,67	33,33	50,00	66,67	83,33	100,00	116,67	133,33	150,00
1	16,64	33,28	49,92	66,56	83,19	99,83	116,47	133,11	149,75
2	16,61	33,22	49,83	66,45	83,06	99,67	116,28	132,89	149,50
3	16,58	33,17	49,75	66,33	82,92	99,50	116,09	132,67	149,25
4	16,56	33,11	49,67	66,23	82,78	99,34	115,89	132,45	149,01
60,5	16,53	33,06	49,59	66,12	82,64	99,17	115,70	132,23	148,76
6	16,50	33,00	49,50	66,01	82,51	99,01	115,51	132,01	148,51
7	16,47	32,95	49,42	65,90	82,37	98,85	115,32	131,80	148,27
8	16,45	32,89	49,34	65,79	82,24	98,68	115,13	131,58	148,03
9	16,42	32,84	49,26	65,68	82,10	98,52	114,94	131,36	147,78
61,0	16,39	32,79	49,18	65,57	81,97	98,36	114,75	131,15	147,54
1	16,37	32,73	49,10	65,47	81,83	98,20	114,57	130,93	147,30
2	16,34	32,68	49,02	65,36	81,70	98,04	114,38	130,72	147,06
3	16,31	32,63	48,94	65,25	81,57	97,88	114,19	130,51	146,82
4	16,29	32,57	48,86	65,15	81,43	97,72	114,01	130,29	146,58
61,5	16,26	32,52	48,78	65,04	81,30	97,56	113,82	130,08	146,34
6	16,23	32,47	48,70	64,94	81,17	97,40	113,64	129,87	146,10
7	16,21	32,42	48,62	64,83	81,04	97,24	113,45	129,66	145,87
8	16,18	32,36	48,54	64,72	80,91	97,09	113,27	129,45	145,63
9	16,16	32,31	48,47	64,62	80,78	96,93	113,09	129,24	145,40
62,0	16,13	32,26	48,39	64,52	80,65	96,77	112,90	129,03	145,16
1	16,10	32,21	48,31	64,41	80,52	96,62	112,72	128,82	144,93
2	16,08	32,15	48,23	64,31	80,39	96,46	112,54	128,62	144,69
3	16,05	32,10	48,15	64,21	80,26	96,31	112,36	128,41	144,46
4	16,03	32,05	48,08	64,10	80,13	96,15	112,18	128,21	144,23
62,5	16,00	32,00	48,00	64,00	80,00	96,00	112,00	128,00	144,00
6	15,97	31,95	47,92	63,90	79,87	95,85	111,82	127,80	143,77
7	15,95	31,90	47,85	63,80	79,74	95,69	111,64	127,59	143,54
8	15,92	31,85	47,77	63,69	79,62	95,54	111,46	127,39	143,31
9	15,90	31,80	47,69	63,59	79,49	95,39	111,29	127,19	143,08
63,0	15,87	31,75	47,62	63,49	79,37	95,24	111,11	126,98	142,86
1	15,85	31,70	47,54	63,39	79,24	95,09	110,94	126,78	142,63
2	15,82	31,65	47,47	63,29	79,11	94,94	110,76	126,58	142,41
3	15,80	31,60	47,39	63,19	78,99	94,79	110,58	126,38	142,18
4	15,77	31,55	47,32	63,09	78,86	94,64	110,41	126,18	141,96

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63,5	15,75	31,50	47,24	62,99	78,74	94,49	110,24	125,98	141,73
6	15,72	31,45	47,17	62,89	78,62	94,34	110,06	125,79	141,51
7	15,70	31,40	47,10	62,79	78,49	94,19	109,89	125,59	141,29
8	15,67	31,35	47,02	62,70	78,37	94,04	109,72	125,39	141,07
9	15,65	31,30	46,95	62,60	78,25	93,90	109,55	125,20	140,85
64,0	15,63	31,25	46,88	62,50	78,13	93,75	109,38	125,00	140,63
1	15,60	31,20	46,80	62,40	78,00	93,60	109,20	124,80	140,41
2	15,58	31,15	46,73	62,31	77,88	93,46	109,03	124,61	140,19
3	15,55	31,10	46,66	62,21	77,76	93,31	108,86	124,42	139,97
4	15,53	31,06	46,58	62,11	77,64	93,17	108,70	124,22	139,75
64,5	15,50	31,01	46,51	62,02	77,52	93,02	108,53	124,03	139,53
6	15,48	30,96	46,44	61,92	77,40	92,88	108,36	123,84	139,32
7	15,46	30,91	46,37	61,82	77,28	92,74	108,19	123,65	139,10
8	15,43	30,86	46,30	61,73	77,16	92,59	108,02	123,46	138,89
9	15,41	30,82	46,22	61,63	77,04	92,45	107,86	123,27	138,67
65,0	15,38	30,77	46,15	61,54	76,92	92,31	107,69	123,08	138,46
1	15,36	30,72	46,08	61,44	76,80	92,17	107,53	122,89	138,25
2	15,34	30,67	46,01	61,35	76,69	92,02	107,36	122,70	138,04
3	15,31	30,63	45,94	61,26	76,57	91,88	107,20	122,51	137,83
4	15,29	30,58	45,87	61,16	76,45	91,74	107,03	122,32	137,61
65,5	15,27	30,53	45,80	61,07	76,34	91,60	106,87	122,14	137,40
6	15,24	30,49	45,73	60,96	76,22	91,46	106,71	121,95	137,20
7	15,22	30,44	45,66	60,88	76,10	91,32	106,54	121,77	136,99
8	15,20	30,40	45,59	60,79	75,99	91,19	106,38	121,58	136,78
9	15,17	30,35	45,52	60,70	75,87	91,05	106,22	121,40	136,57
66,0	15,15	30,30	45,45	60,61	75,76	90,91	106,06	121,21	136,36
1	15,13	30,26	45,39	60,51	75,64	90,77	105,90	121,03	136,16
2	15,11	30,21	45,32	60,42	75,53	90,63	105,74	120,85	135,95
3	15,08	30,17	45,25	60,33	75,41	90,50	105,58	120,66	135,75
4	15,06	30,12	45,18	60,24	75,30	90,36	105,42	120,48	135,54
66,5	15,04	30,08	45,11	60,15	75,19	90,23	105,26	120,30	135,34
6	15,02	30,03	45,05	60,06	75,08	90,09	105,11	120,12	135,14
7	14,99	29,99	44,98	59,97	74,96	89,96	104,95	119,94	134,93
8	14,97	29,94	44,91	59,88	74,85	89,82	104,79	119,76	134,73
9	14,95	29,90	44,84	59,79	74,74	89,69	104,63	119,58	134,53

amme Eisen	Calorien 1	2	3	4	5	6	7	8	9
67,0	14,93	29,85	44,78	59,70	74,63	89,55	104,48	119,40	134,33
1	14,90	29,81	44,71	59,61	74,52	89,42	104,32	119,23	134,13
2	14,88	29,76	44,64	59,52	74,40	89,29	104,17	119,05	133,93
3	14,86	29,72	44,58	59,44	74,29	89,15	104,01	118,87	133,73
4	14,84	29,67	44,51	59,35	74,18	89,02	103,86	118,69	133,53
67,5	14,81	29,63	44,44	59,26	74,07	88,89	103,70	118,52	133,33
6	14,79	29,59	44,38	59,17	73,96	88,76	103,55	118,34	133,14
7	14,77	29,54	44,31	59,08	73,86	88,63	103,40	118,17	132,94
8	14,75	29,50	44,25	59,00	73,75	88,50	103,24	117,99	132,74
9	14,73	29,46	44,18	58,91	73,64	88,37	103,09	117,82	132,55
68,0	14,71	29,41	44,12	58,82	73,53	88,24	102,94	117,65	132,35
1	14,68	29,37	44,05	58,74	73,42	88,11	102,79	117,47	132,16
2	14,66	29,33	43,99	58,65	73,31	87,98	102,64	117,30	131,96
3	14,64	29,28	43,92	58,57	73,21	87,85	102,49	117,13	131,77
4	14,62	29,24	43,86	58,48	73,10	87,72	102,34	116,96	131,58
68,5	14,60	29,20	43,80	58,39	72,99	87,59	102,19	116,79	131,39
6	14,58	29,15	43,73	58,31	72,89	87,46	102,04	116,62	131,20
7	14,56	29,11	43,67	58,22	72,78	87,34	101,89	116,45	131,00
8	14,53	29,07	43,60	58,14	72,67	87,21	101,74	116,28	130,81
9	14,51	29,03	43,54	58,06	72,57	87,08	101,60	116,11	130,62
69,0	14,49	28,99	43,48	57,97	72,46	86,96	101,45	115,94	130,43
1	14,47	28,94	43,42	57,89	72,36	86,83	101,30	115,77	130,25
2	14,45	28,90	43,35	57,80	72,25	86,71	101,16	115,61	130,06
3	14,43	28,86	43,29	57,72	72,15	86,58	101,01	115,44	129,87
4	14,41	28,82	43,23	57,64	72,05	86,46	100,86	115,27	129,68
69,5	14,39	28,78	43,17	57,55	71,94	86,33	100,72	115,11	129,50
6	14,37	28,74	43,10	57,47	71,84	86,21	100,57	114,94	129,31
7	14,35	28,69	43,04	57,39	71,74	86,08	100,43	114,78	129,12
8	14,33	28,65	42,98	57,31	71,63	85,96	100,29	114,61	128,94
9	14,31	28,61	42,92	57,22	71,53	85,84	100,14	114,45	128,76
70,0	14,29	28,57	42,86	57,14	71,43	85,71	100,00	114,29	128,57
1	14,27	28,53	42,80	57,06	71,33	85,59	99,86	114,12	128,39
2	14,25	28,49	42,74	56,98	71,23	85,47	99,72	113,96	128,21
3	14,22	28,45	42,67	56,90	71,12	85,35	99,57	113,80	128,02
4	14,20	28,41	42,61	56,82	71,02	85,23	99,43	113,64	127,84

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
77,5	12,90	25,81	38,71	51,61	64,52	77,42	90,32	103,23	116,13
6	12,89	25,77	38,66	51,55	64,43	77,32	90,21	103,09	115,98
7	12,87	25,74	38,61	51,48	64,35	77,22	90,09	102,96	115,83
8	12,85	25,71	38,56	51,41	64,27	77,12	89,97	102,83	115,68
9	12,84	25,67	38,51	51,35	64,18	77,02	89,86	102,70	115,53
78,0	12,82	25,64	38,46	51,28	64,10	76,92	89,74	102,56	115,38
1	12,80	25,61	38,41	51,22	64,02	76,82	89,63	102,43	115,24
2	12,79	25,58	38,36	51,15	63,94	76,73	89,51	102,30	115,09
3	12,77	25,54	38,31	51,09	63,86	76,63	89,40	102,17	114,94
4	12,76	25,51	38,27	51,02	63,78	76,53	89,29	102,04	114,80
78,5	12,74	25,48	38,22	50,96	63,69	76,43	89,17	101,91	114,65
6	12,72	25,45	38,17	50,89	63,61	76,34	89,06	101,78	114,50
7	12,71	25,41	38,12	50,83	63,53	76,24	88,95	101,65	114,36
8	12,69	25,38	38,07	50,76	63,45	76,14	88,83	101,52	114,21
9	12,67	25,35	38,02	50,70	63,37	76,05	88,72	101,39	114,07
79,0	12,66	25,32	37,97	50,63	63,29	75,95	88,61	101,27	113,92
1	12,64	25,28	37,93	50,57	63,21	75,85	88,50	101,14	113,78
2	12,63	25,25	37,88	50,51	63,13	75,76	88,38	101,01	113,64
3	12,61	25,22	37,83	50,44	63,05	75,66	88,27	100,88	113,49
4	12,59	25,19	37,78	50,38	62,97	75,57	88,16	100,76	113,35
79,5	12,58	25,16	37,74	50,31	62,89	75,47	88,05	100,63	113,21
6	12,56	25,13	37,69	50,25	62,81	75,38	87,94	100,50	113,07
7	12,55	25,09	37,64	50,19	62,74	75,28	87,83	100,38	112,92
8	12,53	25,06	37,59	50,13	62,66	75,19	87,72	100,25	112,78
9	12,52	25,03	37,55	50,06	62,58	75,09	87,61	100,13	112,64
80,0	12,50	25,00	37,50	50,00	62,50	75,00	87,50	100,00	112,50
1	12,48	24,97	37,45	49,94	62,42	74,91	87,39	99,88	112,36
2	12,47	24,94	37,41	49,88	62,34	74,81	87,28	99,75	112,22
3	12,45	24,91	37,36	49,81	62,27	74,72	87,17	99,63	112,08
4	12,44	24,88	37,31	49,75	62,19	74,63	87,06	99,50	111,94
80,5	12,42	24,84	37,27	49,69	62,11	74,53	86,96	99,38	111,80
6	12,41	24,81	37,22	49,63	62,03	74,44	86,85	99,26	111,66
7	12,39	24,78	37,17	49,57	61,96	74,35	86,74	99,13	111,52
8	12,38	24,75	37,13	49,50	61,88	74,26	86,63	99,01	111,39
9	12,36	24,72	37,08	49,44	61,80	74,17	86,53	98,89	111,25

amme :isen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
81,0	12,35	24,69	37,04	49,38	61,73	74,07	86,42	98,77	111,11
1	12,33	24,66	36,99	49,32	61,65	73,98	86,31	98,64	110,97
2	12,32	24,63	36,95	49,26	61,58	73,89	86,21	98,52	110,84
3	12,30	24,60	36,90	49,20	61,50	73,80	86,10	98,40	110,70
4	12,29	24,57	36,86	49,14	61,43	73,71	86,00	98,28	110,57
81,5	12,27	24,54	36,81	49,08	61,35	73,62	85,89	98,16	110,43
6	12,25	24,51	36,76	49,02	61,27	73,53	85,78	98,04	110,29
7	12,24	24,48	36,72	48,96	61,20	73,44	85,68	97,92	110,16
8	12,22	24,45	36,67	48,90	61,12	73,35	85,57	97,80	110,02
9	12,21	24,42	36,63	48,84	61,05	73,26	85,47	97,68	109,89
82,0	12,20	24,39	36,59	48,78	60,98	73,17	85,37	97,56	109,76
1	12,18	24,36	36,54	48,72	60,90	73,08	85,26	97,44	109,62
2	12,17	24,33	36,50	48,66	60,83	72,99	85,16	97,32	109,49
3	12,15	24,30	36,45	48,60	60,75	72,90	85,05	97,21	109,36
4	12,14	24,27	36,41	48,54	60,68	72,82	84,95	97,09	109,22
82,5	12,12	24,24	36,36	48,48	60,61	72,73	84,85	96,97	109,09
6	12,11	24,21	36,32	48,43	60,53	72,64	84,75	96,85	108,96
7	12,09	24,18	36,28	48,37	60,46	72,55	84,64	96,74	108,83
8	12,08	24,15	36,23	48,31	60,39	72,46	84,54	96,62	108,70
9	12,06	24,13	36,19	48,25	60,31	72,38	84,44	96,50	108,56
83,0	12,05	24,10	36,14	48,19	60,24	72,29	84,34	96,39	108,43
1	12,03	24,07	36,10	48,13	60,17	72,20	84,24	96,27	108,30
2	12,02	24,04	36,06	48,08	60,10	72,12	84,13	96,15	108,17
3	12,00	24,01	36,01	48,02	60,02	72,03	84,03	96,04	108,04
4	11,99	23,98	35,97	47,96	59,95	71,94	83,93	95,92	107,91
83,5	11,98	23,95	35,93	47,90	59,88	71,86	83,83	95,81	107,78
6	11,96	23,92	35,89	47,85	59,81	71,77	83,73	95,69	107,66
7	11,95	23,89	35,84	47,79	59,74	71,68	83,63	95,58	107,53
8	11,93	23,87	35,80	47,73	59,67	71,60	83,53	95,47	107,40
9	11,92	23,84	35,76	47,68	59,59	71,51	83,43	95,35	107,27
84,0	11,90	23,81	35,71	47,62	59,52	71,43	83,33	95,24	107,14
1	11,89	23,78	35,67	47,56	59,45	71,34	83,23	95,12	107,02
2	11,88	23,75	35,63	47,51	59,38	71,26	83,14	95,01	106,89
3	11,86	23,72	35,59	47,45	59,31	71,17	83,04	94,90	106,76
4	11,85	23,70	35,55	47,39	59,24	71,09	82,94	94,79	106,64

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
84,5	11,83	23,67	35,50	47,34	59,17	71,01	82,84	94,67	106,51
6	11,82	23,64	35,46	47,28	59,10	70,92	82,74	94,56	106,38
7	11,81	23,61	35,42	47,23	59,03	70,84	82,64	94,45	106,26
8	11,79	23,58	35,38	47,17	58,96	70,75	82,55	94,34	106,13
9	11,78	23,56	35,34	47,11	58,89	70,67	82,45	94,23	106,01
85,0	11,76	23,53	35,29	47,06	58,82	70,59	82,35	94,12	105,88
1	11,75	23,50	35,25	47,00	58,75	70,51	82,26	94,01	105,76
2	11,74	23,47	35,21	46,95	58,69	70,42	82,16	93,90	105,63
3	11,72	23,45	35,17	46,89	58,62	70,34	82,06	93,79	105,51
4	11,71	23,42	35,13	46,84	58,55	70,26	81,97	93,68	105,39
85,5	11,70	23,39	35,09	46,78	58,48	70,18	81,87	93,57	105,26
6	11,68	23,36	35,05	46,73	58,41	70,09	81,78	93,46	105,14
7	11,67	23,34	35,01	46,67	58,34	70,01	81,68	93,35	105,02
8	11,66	23,31	34,97	46,62	58,28	69,93	81,59	93,24	104,90
9	11,64	23,28	34,92	46,57	58,21	69,85	81,49	93,13	104,77
86,0	11,63	23,26	34,88	46,51	58,14	69,77	81,40	93,02	104,65
1	11,61	23,23	34,84	46,46	58,07	69,69	81,30	92,92	104,53
2	11,60	23,20	34,80	46,40	58,00	69,61	81,21	92,81	104,41
3	11,59	23,17	34,76	46,35	57,94	69,52	81,11	92,70	104,29
4	11,57	23,15	34,72	46,30	57,87	69,44	81,02	92,59	104,17
86,5	11,56	23,12	34,68	46,24	57,80	69,36	80,92	92,49	104,05
6	11,55	23,09	34,64	46,19	57,74	69,28	80,83	92,38	103,93
7	11,53	23,07	34,60	46,14	57,67	69,20	80,74	92,27	103,81
8	11,52	23,04	34,56	46,08	57,60	69,12	80,65	92,17	103,69
9	11,51	23,01	34,52	46,03	57,54	69,04	80,55	92,06	103,57
87,0	11,49	22,99	34,48	45,98	57,47	68,97	80,46	91,95	103,45
1	11,48	22,96	34,44	45,92	57,41	68,89	80,37	91,85	103,33
2	11,47	22,94	34,40	45,87	57,34	68,81	80,28	91,74	103,21
3	11,45	22,91	34,36	45,82	57,27	68,73	80,18	91,64	103,09
4	11,44	22,88	34,32	45,77	57,21	68,65	80,09	91,53	102,97
87,5	11,43	22,86	34,29	45,71	57,14	68,57	80,00	91,43	102,86
6	11,42	22,83	34,25	45,66	57,08	68,49	79,91	91,32	102,74
7	11,40	22,81	34,21	45,61	57,01	68,42	79,82	91,22	102,62
8	11,39	22,78	34,17	45,56	56,95	68,34	79,73	91,12	102,51
9	11,38	22,75	34,13	45,51	56,88	68,26	79,64	91,01	102,39

ramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
88,0	11,36	22,73	34,09	45,45	56,82	68,18	79,55	90,91	102,27
1	11,35	22,70	34,05	45,40	56,75	68,10	79,46	90,81	102,16
2	11,34	22,68	34,01	45,35	56,69	68,03	79,37	90,70	102,04
3	11,33	22,65	33,98	45,30	56,63	67,95	79,28	90,60	101,93
4	11,31	22,62	33,94	45,25	56,56	67,87	79,19	90,50	101,81
88,5	11,30	22,60	33,90	45,20	56,50	67,80	79,10	90,40	101,69
6	11,29	22,57	33,86	45,15	56,43	67,72	79,01	90,29	101,58
7	11,27	22,55	33,82	45,10	56,37	67,64	78,92	90,19	101,47
8	11,26	22,52	33,78	45,05	56,31	67,57	78,83	90,09	101,35
9	11,25	22,50	33,75	44,99	56,24	67,49	78,74	89,99	101,24
89,0	11,24	22,47	33,71	44,94	56,18	67,42	78,65	89,89	101,12
1	11,22	22,45	33,67	44,89	56,12	67,34	78,56	89,79	101,01
2	11,21	22,42	33,63	44,84	56,05	67,26	78,48	89,69	100,90
3	11,20	22,40	33,59	44,79	55,99	67,19	78,39	89,59	100,78
4	11,19	22,37	33,56	44,74	55,93	67,11	78,30	89,49	100,67
89,5	11,17	22,35	33,52	44,69	55,87	67,04	78,21	89,39	100,56
6	11,16	22,32	33,48	44,64	55,80	66,96	78,12	89,29	100,45
7	11,15	22,30	33,44	44,59	55,74	66,89	78,04	89,19	100,33
8	11,14	22,27	33,41	44,54	55,68	66,82	77,95	89,09	100,22
9	11,12	22,25	33,37	44,49	55,62	66,74	77,86	88,99	100,11
90,0	11,11	22,22	33,33	44,44	55,56	66,67	77,78	88,89	100,00

Tabelle II.

Wärmemengen zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen von 0° auf T° C.

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
10	1,06	300	35,31	330	39,31	360	43,40	390	47,59
11	1,17	301	35,44	331	39,44	361	43,54	391	67,73
12	1,28	302	35,58	332	39,57	362	43,67	392	47,87
13	1,38	303	35,71	333	39,71	363	43,81	393	48,02
14	1,49	304	35,84	334	39,85	364	43,95	394	48,16
15	1,60	305	35,97	335	39,98	365	44,09	395	48,30
16	1,70	306	36,10	336	40,12	366	44,23	396	48,44
17	1,81	307	36,24	337	40,25	367	44,37	397	48,58
18	1,92	308	36,37	338	40,39	368	44,51	398	48,73
19	2,02	309	36,50	339	40,52	369	44,64	399	48,87
20	2,13	310	36,63	340	40,66	370	44,78	400	49,01
21	2,24	311	36,77	341	40,79	371	44,92	401	49,15
22	2,35	312	36,90	342	40,93	372	45,06	402	49,30
23	2,45	313	37,03	343	41,07	373	45,20	403	49,44
24	2,56	314	37,16	344	41,20	374	45,34	404	49,58
25	2,67	315	37,30	345	41,34	375	45,48	405	49,73
26	2,78	316	37,43	346	41,48	376	45,62	406	49,87
27	2,88	317	37,56	347	41,61	377	45,76	407	50,01
28	2,99	318	37,70	348	41,75	378	45,90	408	50,16
29	3,10	319	37,83	349	41,89	379	46,04	409	50,30
30	3,21	320	37,96	350	42,02	380	46,18	410	50,44
31	3,32	321	38,10	351	42,16	381	46,32	411	50,59
32	3,42	322	38,23	352	42,30	382	46,46	412	50,73
33	3,53	323	38,37	353	42,43	383	46,60	413	50,88
34	3,64	324	38,50	354	42,57	384	46,74	414	51,02
35	3,75	325	38,63	355	42,71	385	46,88	415	51,17
36	3,86	326	38,77	356	42,85	386	47,03	416	51,31
37	3,96	327	38,90	357	42,98	387	47,17	417	51,45
38	4,07	328	39,04	358	43,12	388	47,31	418	51,60
39	4,18	329	39,17	359	43,26	389	47,45	419	51,74
40	4,29								

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
455	57,04	490	62,35	625	84,37	800	116,99
456	57,19	491	62,50	630	85,24	805	118,00
457	57,34	492	62,66	635	86,11	810	119,01
458	57,49	493	62,81	640	86,98	815	120,02
459	57,64	494	62,97	645	87,86	820	121,04
460	57,79	495	63,12	650	88,74	825	122,07
461	57,94	496	63,28	655	89,62	830	123,09
462	58,09	497	63,43	660	90,51	835	124,13
463	58,24	498	63,59	665	91,40	840	125,16
464	58,39	499	63,74	670	92,30	845	126,20
465	58,54	500	63,90	675	93,20	850	127,25
466	58,69	505	64,67	680	94,10	855	128,30
467	58,84	510	65,45	685	95,01	860	129,35
468	59,00	515	66,24	690	95,92	865	130,41
469	59,15	520	67,03	695	96,83	870	131,47
470	59,30	525	67,82	700	97,75	875	132,54
471	59,45	530	68,61	705	98,68	880	133,61
472	59,60	535	69,41	710	99,60	885	134,69
473	59,75	540	70,21	715	100,54	890	135,77
474	59,90	545	71,02	720	101,47	895	136,86
475	60,06	550	71,82	725	102,41	900	137,95
476	60,21	555	72,64	730	103,35	905	139,04
477	60,36	560	73,45	735	104,30	910	140,14
478	60,51	565	74,27	740	105,25	915	141,25
479	60,67	570	75,09	745	106,21	920	142,36
480	60,82	575	75,92	750	107,17	925	143,47
481	60,97	580	76,75	755	108,13	930	144,59
482	61,12	585	77,58	760	109,10	935	145,71
483	61,28	590	78,42	765	110,07	940	146,84
484	61,43	595	79,26	770	111,05	945	147,98
485	61,58	600	80,10	775	112,03	950	149,11
486	61,74	605	80,95	780	113,01	955	150,26
487	61,89	610	81,80	785	114,00	960	151,40
488	62,04	615	82,65	790	114,99	965	152,55
489	62,20	620	83,51	795	115,99	970	153,71

Gascanals, aus welchem die Gasproben entnommen werden sollen
man ein Rohr, am besten aus echtem Berliner Porcellan, als Sa
hindurch und schliesst die Fugen luftdicht mit Mörtel ab.

Das Rohr muss eine solche Länge haben, dass es noch ein
Stück in den betreffenden Raum hineinragt, bis zu der Stelle,
stärkste Gasströmung vorhanden ist. Um eine bequeme Verbi
des Saugrohres mit den nachfolgenden Apparaten zu ermöglichen,
dasselbe ein dünnes Glasrohr eingesetzt, über dessen hervorra
Ende ein Gummischlauch geschoben wird. Die sichere Befestigu
Glasrohres geschieht in der Weise, dass man dasselbe durch ei
das Porcellanrohr lose passenden Korkstöpsel hindurchschiebt, den

Fig. 17.



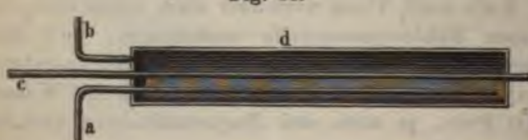
a Kitt, *b* Korkstöpsel, *c* der Gypspfropfen, *d* Glasrohr.

und das durchgeschobene Stück des Glasrohres mit
brei bestreicht und dann so weit in das Porcellanroh
eindrückt, dass oben noch ein leerer Raum *a* (Fi
bleibt; dieser wird mit dem dickflüssigen Brei eines
ausgefüllt, welcher aus gleichen Theilen Bleiglätt
Mennige, gemischt mit Glycerin, besteht. Dieser K
härtet sehr rasch und bewirkt einen vollkommen gasd
Abschluss.

Häufig bedient man sich auch eines Metallrohres
Absaugen. Dasselbe hat den Vorzug, weniger zerbre
zu sein, aber den Nachtheil, dass es mit Wasserkü
versehen sein muss, um die Einwirkung der Gase au
erhitzte Metalloberfläche zu vermeiden; ein geei
Wasserzufluss steht aber nicht immer an den Entn
stellen der Gasproben zu Gebote.

Ref. bedient sich folgenden Saugers, Fig. 18. Das ungefähr
5 mm weite Rohr *c* geht durch den hohlen Kupfercylinder *d* hin

Fig. 18.



und dient zum
saugen des
Rohr *a*, welch
bis zum Bode
d reicht, bild
Wasserzufluss
den Wassera

a, *b*, *c* sind durch Hartloth an den einzelnen Stellen mit *d* verb
Vor dem Einsetzen des Saugers in den betreffenden Raum ve
man *a* durch einen Schlauch mit der Wasserleitung. Hinter dem
rohr aus Porcellan oder Metall bringt man vermittelst eines G
schlauches eine passende Glasröhre an, welche lose mit Asbest ode
wolle gefüllt ist und zur Zurückhaltung von Flugasche oder Russ
Will man die Gase direct an Ort und Stelle untersuchen, so f
passender Weise der Gasuntersuchungsapparat, oder, bei Aufhebu
Gasproben für eine spätere Untersuchung, folgen Gassammelröhr
dann die später zu beschreibenden Vorrichtungen zum Ansaugen de

elröhren. Ref. wendet Röhren von nebenstehender Gestalt
. Das circa 30 cm lange Glasrohr von ungefähr 300 ccm Inhalt
den Enden in 3 bis 4 m dicke capillare Röhren aus. Ueber
d ein starkwandiges Stück Kautschukschlauch theilweise her-
en, durch Drahtligaturen befestigt und mit etwas Glycerin
euchtet; durch zwei passende Glasröhren, welche jedoch nicht
Enden der Capillarröhren *a* und *b* in die Kautschukschläuche
oben werden, verbindet man das Sammelrohr *s* mit dem Saug-
r Saugvorrichtung, nachdem man vorher über *a* und *b* je einen
Quetschhahn mit seinem weiten Bügel gesteckt hat. Sobald man genügend Gas durch *s* gesaugt hat, zieht man zuerst über den Kautschukschlauch von *b*, welcher direct mit der Saugvorrichtung in Verbindung steht, den Quetschhahn, sperrt dadurch ab und verfährt dann ebenso bei *a*. Nach Entfernung der Verbindungsglasröhren drückt man das vor dem geschlossenen Quetschhahne liegende offene Stück des Kautschukschlauches mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand zusammen, um alle Luft daraus zu entfernen und schiebt einen an beiden Enden rund geschmolzenen, passenden Glasstab hinein und zwar bis dicht vor das Ende der Capillarröhren *a* und *b*. Derartige Sammelröhren lassen sich längere Zeit ohne bemerkbare Veränderung ihres Gasinhaltes aufbewahren.

In manchen Fällen und besonders, wenn eine grössere Genauigkeit der Gasanalyse verlangt wird, ist die Aufbewahrung von Gasproben in solchen Röhren der Untersuchung an Ort und Stelle vorzuziehen, da sowohl die Zeit des Analytikers durch andere gleichzeitige Arbeiten, wie Temperatur- und Zugmessungen, in Anspruch genommen ist, als auch durch die von den Oefen ausgestrahlte Wärme die Genauigkeit der Gasanalysen leicht ungünstig beeinflusst wird.

Saugvorrichtungen. Zum Absaugen der Gase wendet man Aspiratoren an. Einen solchen von ein-
zweckmässiger Einrichtung zeigt Fig. 20 [1]) (a. f. S.). Das
us Zinkblech fasst 10 bis 15 Liter und hängt in einem
Holz oder Eisen. Dasselbe mündet oben in das Rohr *b* mit
hes unter Zwischenschaltung der zu gebrauchenden Apparate
asabsaugerohr verbunden wird, es endet unten in eine
nische Röhre, welche mit dem Hahne *c* und einem seitlichen
mit Hahn *a* versehen ist. Letzteres wird durch einen
uch mit einem Wasserzufluss verbunden und dient zum

inkler, Industrie-Gase, 2. Abth., S. 39; Cl. Winkler, Technische
S. 17.

Füllen des Aspirators bei geöffnetem Hahn *b*, während ma
Hahn *c* den Wasserabfluss beliebig reguliren kann. Damit der
ein regelmässiger sei, ist *c* mit einem Messingansatz *d* versehen,
eine Längsdurchbohrung hat.

Falls man keinen grossen Druck beim Saugen zu überwin
ist die Anwendung des Doppelaspirators von R. Muencke (F
sehr bequem, welcher nur einmal mit Wasser gefüllt zu werden
und durch einfaches Umdrehen um seine Achse die Absaugung
grosser Mengen Gas gestattet. Die beiden Gefässe *A* und *B* au
blech sind durch die Hahn
und durch zwei eiserne Bän
einander verbunden. Letzt
mit Wellen versehen, die
einem hölzernen oder eiserne
getragenen) Lagern liegen.
B haben an dem einen En
Verschraubung, durch welch
seitlich gebogene Metallro
fast zum anderen Ende der
hindurchgehen. Diese Roh
gen ausserhalb der Gef
zapfenartigen Verlängerung
che abwechselnd in eine a
Grundbrette des Stativs bef
starke Feder eingreifen, v
dem Apparate eine feste se
Stellung gegeben wird; au
tragen sie kurze seitliche
rohre, welche durch die
schläuche *e* und *f* mit zw
förmigen, durchbohrten
stücken des Lagers der
verbunden sind. Die D
rungen des Lagers comm
derartig mit solchen in der
dass jedesmal das obere Gefäss mit der Saugleitung *d* und da
Gefäss mit der freien Luft in Verbindung steht. Um den Ap
Thätigkeit zu setzen, löst man, nachdem man den Hahn *b* ge
hat, die Verschraubung des oben stehenden Gefässes *a*, fül
Wasser, setzt die Verschraubung wieder ein und öffnet Hahn
das nach *B* fliessende Wasser wird das Gas durch *d*, *c*, *e*
während die in *B* befindliche Luft durch *fc* ins Freie entw
A ausgelaufen, was man an einem daran befindlichen Wa
glase beobachten kann, so drückt man die Feder am Grun
Stativs herunter und dreht die beiden Gefässe um; der Ap

Fig. 20.



Häufig bedient man sich auch zum Absaugen von Gasproben der Saug- und Druckpumpen aus Kautschuk. Meistens sind dieselben direct an den Gasuntersuchungsapparaten angebracht, besonders an denen nach Orsat construirten. Bei dem später zu beschreibenden Apparate nach Orsat-Lunge ist eine solche Pumpe abgebildet (Fig. 24, S. 113). *m* ist ein starkwandiges Gefäss aus Kautschuk, welches sich nach beiden Enden in cylindrische Ansätze verjüngt. Diese sind durch durchbohrte Holzspunde verschlossen, welche innen mit Ventilen, bestehend in Lederplättchen mit Pappeverstärkung, versehen sind. Drückt man das Kautschukgefäss mit der Hand zusammen, so öffnet sich das Ventil bei *n* und lässt die eingeschlossene Luft entweichen. Lässt man das Gefäss sich wieder ausdehnen, so öffnet sich dagegen das Ventil bei *l* und es wird Gas angesaugt; bei erneutem Druck schliesst sich *l* wieder. Durch häufige Wiederholung dieser Manipulation lassen sich binnen kurzer Zeit, in einer Minute, 12 bis 18 Liter Gas ansaugen.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile in den Rauch- und Generatorgasen. *Feuchtigkeit und Russ.* Die Feuchtigkeit wird (selten) ermittelt, indem man ein zu messendes Quantum Gas durch ein gewogenes, mit geschmolzenem Calciumchlorid gefülltes Rohr, saugt und die Gewichtszunahme feststellt.

Die Russmenge wird nach Minary bestimmt, indem man mit Hülfe eines der oben beschriebenen Aspiratoren ein zu messendes Volumen Gas durch ein Verbrennungsrohr saugt, welches eine etwa 10 cm lange Schicht Asbest enthält. Der im Rohre abgesetzte Russ wird nachher im Sauerstoffstrome, welcher durch Waschen mit Kalilauge von etwa vorhandener Kohlensäure befreit ist, verbrannt, und das gebildete Kohlendioxyd am besten von Normalbarytlauge, welche sich zu je 25 ccm in zwei Volhard'schen Vorlagen befindet, absorbirt. Unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator wird die überschüssige Barytlauge mit Oxalsäure zurücktitrirt. Aus dem gefundenen Kohlendioxyd wird der Russ berechnet:

$$1 \text{ g } CO_2 = 0{,}2727 \text{ C oder Russ.}$$

Wasserstoff. Derselbe wird entweder nach Hempel durch Palladiumschwamm absorbirt (ein Verfahren, welches nicht näher beschrieben werden soll, da es umständlich ist und bei Gegenwart geringerer oder grösserer Mengen anderer Gase, wie Kohlenoxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Salzsäure u. s. w., leicht versagt) oder nach Cl. Winkler durch Sauerstoff vermittelst erwärmten Palladiumasbestes verbrannt und aus der eingetretenen Verminderung des Gesammtgasvolumens (Contraction = C) berechnet; $H = \frac{2}{3}$ C.

Für die Bereitung des Palladiumasbestes giebt Cl. Winkler[1]) folgende Anleitung. Man löst 1 g Palladium in Königswasser,

[1]) Technische Gasanalyse, S. 86.

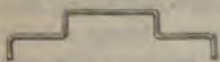
ft die Lösung zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade rockne und löst den Rückstand (Palladiumchlorür) in wenig Wasser, einige Cubikcentimeter einer kalt gesättigten Lösung von Natrium-at (ameisensaures Natrium) und so viel Natriumcarbonat hinzu, dass 'lüssigkeit stark alkalische Reaction zeigt. Sodann bringt man in be 1 g recht weichen, langfaserigen Amianth [1]), welcher, falls man unnützen Wasserzusatz vermieden hatte, die gesammte Flüssigkeit ugt und sich damit in eine dickbreiige Masse verwandelt. Diese man in gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich schwarzes, fein eiltes Palladium gleichmässig auf die Asbestfaser niederschlägt. lasselbe zum Festhalten zu bringen, muss der so präparirte Asbest ur vollkommensten Austrocknung im Wasserbade erhitzt werden, af man ihn in warmem Wasser aufweichen, auf einen Glastrichter 'en und durch gründliches Auswaschen von allen anhaftenden Salzen ien kann, ohne dass deshalb Palladiumverlust einträte. Nach er-em Trocknen zeigt das Präparat dunkelgraue Farbe, neigt wenig Abfärben und besitzt einen Palladiumgehalt von 50 Proc. Dasselbe on hoher chemischer Wirksamkeit, vermag in völlig trockenem Zu-le Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ereinigen, wird aber des sicheren Erfolges halber immer in erhitztem nde angewendet.

Der Palladiumasbest wird fast ausschliesslich in Form von dünnen n, welche sich in Capillarröhren befinden, verwendet.

Die Anfertigung der sog. Verbrennungscapillaren und zwar in Form von Röhren, wie sie bei den Hempel'schen Apparaten ge-cht werden, beschreibt Cl. Winkler folgendermaassen: Man ver-let dazu ein gläsernes Capillarrohr von ungefähr 1 mm innerer und ı äusserer Weite, welches man in Stücke von 15 bis 16 cm Länge eidet. In diese muss der Asbestfaden vor dem seitlichen Abbiegen · Enden eingeführt werden und zwar bewerkstelligt man dies in nder Weise: Einige lose Fasern des Palladiumasbestes legt man auf r Unterlage von glattem Filtrirpapier auf die Länge von etwa 4 cm n und an einander, befeuchtet sie mit wenigen Tropfen Wasser und t sie hierauf, indem man mit dem Finger darüber hingleitet, zum n, geraden Schnürchen zusammen, welches im feuchten Zustande Stärke eines kräftigen Zwirnfadens hat. Dieses Schnürchen fasst an einem Ende mit der Pincette und lässt es, ohne dasselbe zu en oder zu knicken, von oben in das vertical gehaltene Capillarrohr en. Hierauf füllt man dieses mit Hülfe der Spritzflasche mit Wasser befördert durch Aufklopfen oder durch seitliches Abfliessenlassen des serfadens das Asbestschnürchen in die Mitte der Röhre. Zuletzt lässt diese sammt ihrer Füllung an einem warmen Orte trocknen, biegt die en Rohrenden auf je 3,5 bis 4 cm Länge rechtwinkelig ab und rundet

[1]) Auf die Auswahl desselben ist besondere Sorgfalt zu verwenden.

die Schnittflächen vor der Lampe. Um ein Verschieben des Asbestfadens bei etwas schneller Gasbewegung zu verhindern, zieht Ref. es vor, statt die rein Uförmige Gestalt der Capillare anzuwenden, dem Rohre an den Stellen, wo der Asbestfaden endigt, kleine Einbiegungen zu geben, so dass dasselbe nebenstehende Gestalt hat.



Methan wird mit einer zur Verbrennung ausreichenden Menge Luft oder Sauerstoff, unter gewissen Umständen mit Knallgas gemischt und in einem geeigneten Apparate zur Explosion gebracht. Das gebildete Kohlendioxyd oder besser die Gesammtcontraction, welche durch Explosion selbst und durch die nachfolgende Absorption des Kohlendioxyds entstanden ist, giebt das Maass für das vorhandene Methan; $CH_4 = CO_2$ oder $CH_4 = {}^1/_3$ C. Die Zumischung von Knallgas findet statt, wenn bei dem zu explodirenden Gasgemenge auf 100 Volumina nicht brennbaren Gases weniger als 26 Volumina brennbares Gas ($CH_4 + O$) kommen. Es ist dann so viel Knallgas zuzumischen, dass die brennbaren Gase nach Bunsen 26 bis 64 Volumina ausmachen, weil sonst entweder aus Mangel an brennbaren Gasen keine vollständige Verbrennung stattfände, oder wegen zu heftiger Explosion auch etwas Stickstoff verbrennen würde und die Apparate der Gefahr des Zertrümmerns ausgesetzt wären. Am besten wählt man das Volumen der brennbaren Gase zwischen 26 und 40. Sollte in einem Gasgemenge das Volumen der brennbaren Gase zu gross sein, so kann man durch Zusatz von Luft die Heftigkeit der Explosion mindern. Statt des Knallgases wendet man auch zuweilen ein Gasgemenge aus Wasserstoff und Luft an; die Anwendung des Knallgases hat jedoch den Vortheil, dass das Volumen desselben nicht genau abgemessen zu werden braucht, da es bei der Explosion wieder vollständig verschwindet, während bei Wasserstoff, welcher abgemessen werden muss, durch geringe Ablesungsfehler das Resultat beeinflusst werden kann. — Cl. Winkler bestimmt das Methan durch Verbrennen mit Kupferoxyd und Absorption des Kohlendioxyds in titrirter Barytlauge.

Kohlendioxyd. Dasselbe wird durch Absorption in Kalilauge bestimmt[1]). Letztere wird durch Auflösen von 1 Thl. käuflichen Kalihydrats in 2 Thln. Wasser erhalten. 1 ccm Lösung absorbirt mit Leichtigkeit 40 ccm CO_2. Absorptionsfähigkeit = 40.

Sauerstoff. Die Bestimmung desselben geschieht durch Absorption mittelst einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure, welche Hempel[2]) durch Mischen von 1 Vol. einer 25 procentigen Lösung käuflicher Pyrogallussäure mit 6 Vol. einer etwa 60 procentigen Lösung von Kaliumhydroxyd herstellt. — Für Orsatapparate benutzt man eine Absorptionsflüssigkeit, welche so gewonnen wird, dass man 25 g Pyrogallussäure in

---

[1]) Kalilauge ist, weil weniger zum Schäumen geneigt, der Natronlauge vorzuziehen.

[2]) W. Hempel, Neue Methode zur Analyse der Gase, S. 45.

ıig heissem Wasser löst und der Lösung 150 ccm concentrirtes Kalium-ıroxyd (1 Thl. KOH und 3 Thle. Wasser) hinzufügt.

Die Anwendung des Phosphors als Absorptionsmittel für Sauer-f ist sehr elegant und bequem, aber leider nicht immer möglich. Die Ab-ption verläuft nur rasch und normal bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. nso wird die Reaction verhindert durch die Gegenwart selbst geringer ngen Aethylen und anderer Kohlenwasserstoffe, ätherischer Oele, Weingeist l Spuren von Ammoniak. Nach Hempel soll auch der Verlauf der Reaction unregelmässiger sein, wenn der Sauerstoffgehalt der Gase mehr als 50 Proc. rägt. Der Vortheil des Phosphors, welcher in geeigneten Absorptionsgefässen er Wasser aufbewahrt wird, beruht darin, dass seine Oxydationsproducte Wasser leicht löslich sind, also dem Gase immer frische, recht wirksame sorptionsflächen dargeboten werden.

Kohlenoxyd. Dasselbe wird in einer Lösung von salzsaurem er ammoniakalischem Kupferchlorür aufgefangen.

Kleine Mengen Kohlenoxyd lassen sich sicherer durch Verbrennung t Luft vermittelst erwärmtem Palladiumasbest und Bestimmung des bildeten Kohlendioxyds durch Absorption in Kalilauge ermitteln, vor-gesetzt, dass nicht andere Gase vorhanden sind, welche bei der Ver-nnung ebenfalls Kohlendioxyd liefern. 1 Vol. CO_2 = 1 Vol. CO.

Für die Bereitung der Kupferchlorürlösung sind verschiedene rschriften angegeben worden. — Aron[1]) stellt das Reagens dar, indem ein Gemisch von gleichen Theilen gesättigter Salmiaklösung und mmoniak mit Kupferhammerschlag oder geglühten Kupferspänen hüttelt, bis die Flüssigkeit sich dunkelblau gefärbt hat.

F. Fischer[2]) bringt 35 g Kupferchlorid mit 200 ccm Salzsäure und wa 50 g Kupferblechschnitzel in eine gut schliessende Flasche, lässt ıter häufigem Umschütteln etwa einen Tag stehen und setzt dann !0 ccm Wasser hinzu.

Cl. Winkler[3]), welcher ausschliesslich die Anwendung der salz-uren Lösung empfiehlt, giebt das folgende Verfahren zur Darstellung ı. Ein Gemenge von 100 Thln. gemahlener Kupferasche und 8 Thln. ärkemehl wird in einen Tiegel eingeschüttelt, welchen man mit einem se aufliegenden Deckel schliesst; man setzt denselben in einen zweiten össeren Tiegel, füllt den Zwischenraum vollkommen mit grobem Holz-hlenpulver aus, verschliesst den äusseren Tiegel mit einem Deckel ıd dichtet die Fugen mit nassem Thon aus. Den Tiegel erhitzt man rauf in einem Ofen langsam zum dunklen Glühen und erhält diese emperatur $^1/_2$ bis 1 Stunde lang. Nach dieser Zeit ist die Kupferasche ı einem zarten Pulver von metallischem Kupfer reducirt.

Um nun ein Liter Kupferchlorürlösung darzustellen, mischt man 5 g Kupferasche mit 17 g Kupferpulver und trägt das Gemenge langsam ıd unter Umschütteln in 1086 g Chlorwasserstoffsäure von 1,124 spec.

---

[1]) Cl. Winkler, Industriegase, 2. Abth., S. 169.

[2]) Taschenbuch für Feuerungstechniker, S. 14.

[3]) Cl. Winkler, Industriegase, 1. Abth., S. 38.

Gewicht ein, stellt sodann in die Flüssigkeit eine vom Boden bis zum Halse der Aufbewahrungsflasche reichende Spirale von Kupferdraht und verschliesst das Gefäss mit einem weichen Kautschukstopfen. Die anfangs dunkle Flüssigkeit wird beim Stehen vollkommen farblos und enthält nur Kupferchlorür. Absorptionsfähigkeit = 15.

W. Hempel[1]) giebt der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung den Vorzug. Nach seinen Angaben bereitet man dieselbe, indem man 10,3 g reines, fein gepulvertes Kupferoxyd in 100 bis 200 ccm concentrirter roher Salzsäure löst und dann in einem mit Kupferdraht oder Kupferdrahtnetz möglichst erfüllten Kolben von passender Grösse zum Zweck der Reduction des Kupferchlorids zu Kupferchlorür so lange wohl verschlossen stehen lässt, bis die Lösung vollkommen farblos geworden ist. Diese Lösung giesst man hierauf, um das gebildete Kupferchlorür auszufällen, in ein grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas von 1½ bis 2 Liter Inhalt und decantirt nach dem Absetzenlassen des Niederschlages die obenstehende verdünnte Salzsäure möglichst ab, spült dann das Kupferchlorür mit etwa 100 bis 150 ccm destillirtem Wasser in eine Kochflasche von etwa 250 ccm Inhalt und leitet durch diese immer noch schwach saure Flüssigkeit so lange Ammoniakdämpfe, bis das Kupferchlorür fast vollständig gelöst ist. Man wendet keinen Ueberschuss von Ammoniak an, um nicht durch die Dampftension einer concentrirten Ammoniaklösung die Absorption des Kohlenoxyds zu erschweren. Der oxydirende Einfluss der Luft während des Einleitens von Ammoniak wird ausgeschlossen, indem man die Flasche, welche das zu lösende Kupferchlorür enthält, mit einem doppelt durchbohrten Korke verschliesst, durch dessen eine Bohrung die Gasentbindungsröhre des Kolbens für die Entwickelung des Ammoniaks geht, in dessen anderer Bohrung aber ein doppelt gebogenes Rohr steckt, welches in Quecksilber taucht. Wenn man zur Entwickelung von Ammoniak einen Kolben mit Trichterrohr benutzt, so kann man durch dieses die Apparate mit Wasserstoff füllen und so die Luft vollständig ausschliessen. Die Ammoniakdämpfe werden durch Erhitzen von etwa 200 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,9 spec. Gewicht entwickelt. Die erhaltene Lösung von Kupferchlorür wird durch Zusatz von Wasser auf 200 ccm verdünnt. Absorptionsfähigkeit = 6.

Nach den Beobachtungen des Ref., welche auch durch solche von Tamm[2]) bestätigt werden, bildet keine dieser Lösungen ein exact wirkendes Absorptionsmittel. Das Kohlenoxyd wird so lose von dem Kupferchlorür, sowohl in salzsaurer wie in ammoniakalischer Lösung, gebunden, dass kleine Mengen des Gases, welche mit dem jedesmaligen Gebrauch der Lösung steigen, selbst von frisch bereiteter Lösung unabsorbirt bleiben; die Grösse der Absorption hängt immer von dem Partialdruck des Kohlenoxyds in dem zu untersuchenden Gasgemenge und der Quan

[1]) Neue Methoden der Analyse der Gase, S. 40.
[2]) Jern Kontoret's Annales, Vol. XXXV und Leobener Jahrb. 1884, S. 4

ät des vom Kupferchlorür bereits absorbirten Gases ab. Selbst wenn › Lösung sich noch stark absorptionsfähig erweist, können, falls der rückbleibende Gasrest 70 bis 80 ccm beträgt, in diesem noch 2 bis 3 ccm hlenoxyd vorhanden sein. Bringt man 70 bis 80 ccm Gas frei von hlenoxyd mit einer solchen gebrauchten Lösung zusammen, so werden gar 2 bis 6 ccm Kohlenoxyd aus derselben aufgenommen und wird um se das ursprüngliche Volumen vermehrt.

Ein besser als Kupferchlorür wirkendes Absorptionsmittel für Kohlenyd ist bis jetzt nicht bekannt, so wünschenswerth dasselbe auch wäre. e Fehler der Bestimmung dieses Gases lassen sich bei geeigneter beitsweise dadurch möglichst einschränken, dass man den grössten eil des Kohlenoxyds durch eine schon gebrauchte Lösung wegnimmt d den Rest desselben durch frisches oder sehr wenig gebrauchtes agens zur Absorption bringt. Ausserdem kann man aber auch nach n Beobachtungen des Ref. durch eine geeignete Darstellung der moniakalischen Kupferchlorürlösung einen grossen Theil des von ser absorbirten Kohlenoxyds in Kohlendioxyd umwandeln. Von . Winkler[1]) ist die Reaction mitgetheilt:

$$Cu_2\left\{\begin{matrix}Cl_2\\CO\end{matrix}\right. + 2\,KHO = 2\,Cu + 2\,KCl + H_2O + CO_2.$$

Dieselbe Umwandlung des Kohlenoxydkupferchlorürs wird auch rch Ammoniak bewirkt:

$$Cu_2\left\{\begin{matrix}Cl_2\\CO\end{matrix}\right. + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,Cu + 2\,NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3.$$

Hat man eine nur schwach blaugefärbte, also wenig Kupferchlorid thaltende, ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, so kann man n Eintritt der Reaction bald beobachten. Die Lösung wird, nachdem an einigemale Kohlenoxyd durch dieselbe absorbirt hat, vollkommen asserhell, in Folge der Reduction des Chlorids durch das sich ausheidende Kupfer, und die Wandungen des Absorptionsgefässes bedecken ch mit metallischem Kupfer, welches die Form von Flimmern und ikroskopischen Krystallen hat. Da die Reaction durch die Gegenwart des mmoniaks hervorgerufen und zum Theil das in der Lösung vorhandene mmoniak durch Bildung von Ammoniumchlorid und Carbonat unwirkm wird, so giebt Ref., entgegen der Vorschrift von W. Hempel, dem rch Ammoniak eben gelösten Kupferchlorür noch einen Zusatz von erschüssigem Ammoniak, um die eben erwähnte Reaction zu behleunigen. Hierdurch wird allerdings der Uebelstand hervorgerufen, ss man die zu untersuchenden Gase, welche viele Ammoniakdämpfe im Behandeln mit dieser Lösung aufnehmen, etwas länger schütteln ss, aber die Absorption ist, wenn auch nicht vollkommen, so doch llständiger wie bei den oben beschriebenen Absorptionsflüssigkeiten.

[1]) Cl. Winkler, Industriegase, 1. Abth., S. 91.

Die im Gase noch vorhandenen geringen Reste werden durch eine wenig gebrauchte Lösung bis auf kaum in Betracht kommende Mengen entfernt.

Ref. verfährt bei der Darstellung der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür zuerst bis nach der Fällung und dem Absitzenlassen des Kupferchlorürs wie W. Hempel, spült aber dann das Kupferchlorür nicht in einen Kochkolben, sondern in einen graduirten Cylinder mit Stöpsel, lässt wieder absitzen und hebert das überstehende Wasser bis auf einen Rest von 15 bis 20 ccm ab; giebt dann in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln Ammoniakflüssigkeit von 0,9 spec. Gewicht in den Cylinder, bis fast Alles gelöst ist und fügt zu der erhaltenen Flüssigkeit noch $^1/_5$ bis $^1/_4$ ihres Volumens von derselben Ammoniakflüssigkeit hinzu. Den oxydirenden Einfluss der Luft braucht man bei der Darstellung nicht so ängstlich zu vermeiden, da etwa entstehendes Chlorid doch beim Gebrauche der Lösung wieder zu Chlorür reducirt wird.

Anmerkung. Da sämmtliche Reagentien bei den Absorptionen in der Gasanalyse meistens in grosser Quantität zur Anwendung gelangen im Gegensatze zu der exacten Analyse über Quecksilber, so werden nur richtige, nicht zu hohe Zahlen erhalten, wenn die Lösungen schon einigemal gebraucht sind. Im frischen Zustande wirken dieselben nicht bloss chemisch, sondern auch mechanisch absorbirend auf gewisse Gasbestandtheile.

Schwere Kohlenwasserstoffe. Dieselben werden durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure bestimmt. Letztere muss höchst concentrirt sein und bei geringer Temperaturerniedrigung Krystalle von Pyroschwefelsäure ausscheiden.

Vielfach ist eine Trennung der schweren Kohlenwasserstoffe in bestimmte Gruppen, z. B. in die der Aethylen- und der Benzolreihe, versucht worden.

Cl. Winkler[1]) absorbirt Aethylen und die Homologen desselben durch Bromwasser und hierauf Benzol durch rauchende Salpetersäure. Diese Methode ist jedoch unzuverlässig und unbrauchbar, da auch Benzol durch Bromwasser angegriffen wird (in England und Frankreich ist sogar die Bestimmung der Gesammtsumme der schweren Kohlenwasserstoffe durch Brom sehr gebräuchlich) und rauchende Salpetersäure nicht ohne Einwirkung auf die übrigen Gase ist.

Berthelot bestimmt das Benzol durch Behandlung des von Kohlensäure befreiten Gases mit rauchender Salpetersäure. Dieselbe greift jedoch auch, wie zuerst von Dittmar[2]) nachgewiesen worden ist, das Aethylen stark an. Letzterer verwendet Schnitzel von nicht vulcanisirtem Kautschuk zur Absorption; jedoch hat sich diese Methode bis jetzt keinen Eingang in die technische Gasanalyse verschafft. Ebenso dürfte auch das Verfahren von Berthelot, Trennung der einzelnen Kohlen-

[1]) Cl. Winkler, Technische Gasanalyse, S. 67.
[2]) Dittmar, Journ. f. Gasbeleuchtung 1876, S. 758.

asserstoffe durch Behandlung mit Schwefelsäure von verschiedener oncentration, als zu umständlich und zeitraubend, kaum Verbreitung aden.

Knublauch[1]) berechnet bei Leuchtgas aus der Gesammtsumme er schweren Kohlenwasserstoffe und der Leuchtkraft des Gases die lenge der der Aethylen- und der Benzolreihe angehörenden Gase. Dieses erfahren wird jedoch nur unter ganz besonderen Verhältnissen richtige esultate liefern und ist daher nicht allgemein anwendbar.

Bis jetzt ist keine zuverlässige Methode, die einzelnen schweren ohlenwasserstoffe zu trennen, bekannt, und man muss sich daher mit er Bestimmung der Gesammtsumme derselben begnügen.

Apparate zur Untersuchung von Gasen. Zu diesem Zweck ind die mannigfaltigsten Vorrichtungen vorgeschlagen worden. Hier ollen nur diejenigen beschrieben werden, welche in Folge ihrer leichten nd bequemen Handhabung eine weitere Verbreitung gefunden haben nd sich besonders zur technischen Gasanalyse eignen, soweit diese n Speciellen auf die Leuchtgasfabrikation Bezug hat. Um diesen weck zu erreichen, müssen die Apparate neben einer schnellen und ichten Ausführung der Analyse eine möglichst grosse, dem praktichen Bedürfnisse entsprechende Genauigkeit ermöglichen. In den lessapparaten wird als Sperrflüssigkeit nur Wasser (kein Quecksilber) a Anwendung gebracht. Die Bestimmung mehrerer oder sämmtlicher estandtheile eines Gasgemenges gestatten die Apparate von Orsat, rsat-Lunge, Bunte und Hempel. Dieselben sollen hier in ihrer nwendung zur Analyse der Generator- und Rauchgase beschrieben erden. Apparate, welche nur zur Bestimmung einzelner Gasbestandheile dienen, werden da besprochen werden, wo von der Controlle der inzelnen Betriebsapparate die Rede ist. — Die Abänderungen, welche ie Apparate erleiden und die Vorsichtsmaassregeln, welche die specielle ntersuchung des Leuchtgases erheischt, siehe unter „Erzeugniss“.

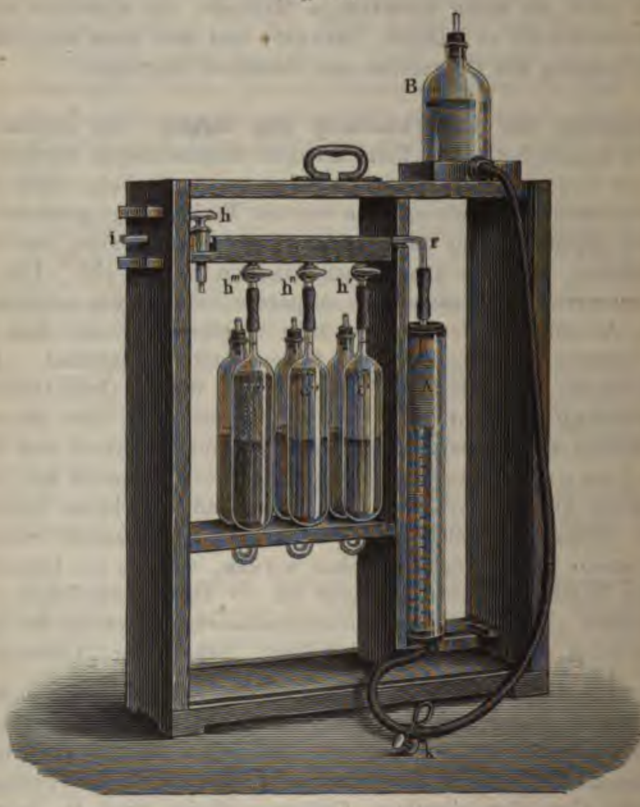
Apparat von Orsat. Derselbe gestattet die Bestimmung von ohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff, des letzteren als brigbleibenden Rest. Der Apparat ist leicht zu transportiren und aher besonders geeignet zur Untersuchung am Orte der Probenahme. ie Absorption der einzelnen Gasbestandtheile wird in besonderen bsorptionsgefässen vorgenommen, welche durch capillare Röhren mit iner Messröhre verbunden sind. Das Gas wird bei Beginn der Untersuchung in der Messröhre abgemessen und nach jeder Absorption wieder er Messung unterworfen. Aus der Differenz der einzelnen Messungen rgiebt sich das Volumen der einzelnen Gasbestandtheile.

Der ursprüngliche Apparat von Orsat ist vielfach abgeändert orden. Ref. hält die Construction von R. Muencke (Fig. 23, a. f. S.) für

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung 1880, S. 253, 274.

die beste. Die Messröhre *A* läuft nach oben in ein mit Marke verseh
Capillarrohr und nach unten in ein rechtwinkelig gebogenes, weit
Glasrohr aus, welches durch einen Gummischlauch mit dem Tubus
Niveauflasche *B* verbunden ist. Letztere ist zu $^2/_3$ des Inhalts mit Wa
gefüllt. Der Inhalt der Messröhre von der Marke des Capillarrohres
zu einer Marke am unteren Theile beträgt 100 ccm. Nur der un
Theil von *A*, welcher circa 60 ccm fasst und cylindrisch gestaltet

Fig. 23.



ist mit einer Theilung in 0,2 ccm versehen, während der obere, erwei
Theil keine Unterabtheilungen hat, da bei den gewöhnlichen Rauch-
Generatorgasanalysen die Graduirung bis 60 ccm vollkommen ausreic
ist. Um den Einfluss äusserer Temperaturschwankungen auf den
inhalt der Messröhre möglichst zu vermeiden, wird letztere von einem
Wasser gefüllten Mantelrohr umgeben, welches oben und unten d
Gummipfropfen geschlossen ist. Auf demselben befindet sich be
leichterer Ablesung ein Streifen aus Milchglas als Hintergrund,

chem sich die schwarze Scala der Messröhre scharf abhebt. *A* ist n durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch mit dem rechtwinkelig rärts gebogenen Ende des gläsernen Capillarrohres *r* verbunden, ches zum Schutze gegen Zerbrechen fest in einer Holzrinne liegt. uselbe ist mit dem Dreiweghahn *h* versehen und mit drei abwärts ichteten Capillarrohransätzen mit den einfachen Durchgangshähnen ı'', *h'''*, welche durch kurze Gummistücke mit den U förmigen Absorptions-ässen *C'*, *C''*, *C'''* verbunden sind. *C'* ist mit Kalilauge gefüllt, *C''* alkalischer Pyrogallussäure und *C'''* mit ammoniakalischer oder salz-rer Kupferchlorürlösung behufs Absorption von CO_2, O und CO. Zur grösserung der absorbirenden Oberfläche enthalten die einzelnen Ge-ıe noch Bündel von Glasröhren, in welchen ausserdem bei *C'''*, um die ydation des Chlorürs zu Chlorid zu verhindern, noch Spiralen von Kupfer-ht stecken. (Soll die Absorption des Sauerstoffs durch feuchten Phosphor rirkt werden, so ist am oberen Ende von *C''*, welches dann keine Ein-e von Glasröhren erhält, eine kleine Tubulatur angebracht, welche ch einen Gummistopfen geschlossen werden kann und zum Einbringen Phosphorstängelchen dient. Der Zwischenraum zwischen den ein-nen Stängelchen wird mit Wasser ausgefüllt.)

An dem capillaren Halse der Absorptionsgefässe unterhalb der hne *h'*, *h''* und *h'''* und der Kautschukverbindungen befinden sich rken, bis zu welchen die Absorptionsflüssigkeit emporgesaugt wird. n bewerkstelligt dies, indem man bei geöffnetem Hahn *h* die Messröhre aus der Niveauflasche *B* füllt, dann *h* schliesst und, um z. B. *C'* zu en, *h'* öffnet, *B* senkt, und die Messröhre so lange ablaufen lässt, bis Absorptionsflüssigkeit bis zur Marke gestiegen ist, worauf Hahn *h* chlossen wird. Bleiben die Hähne *h'*, *h''* und *h'''*, welche, wie auch *h*, Vaseline behufs leichter Beweglichkeit sorgfältig eingefettet sind, ge-lossen, so muss die Flüssigkeit in *C'*, *C''* *C'''* unverändert stehen iben, falls die Verbindungen dicht sind. Ebenso darf auch, wenn noch *h* chlossen und *B* gesenkt wird, der Wasserspiegel von *A* nur um ein ringes fallen und muss, bei vollkommener Dichtigkeit des Apparates, ın constant stehen bleiben. Um die Absorptionsflüssigkeiten vor dem ıflusse der Luft zu schützen, verschliesst man die Ausgangsenden der sorptionsröhren mit kleinen Ballons aus Kautschukmembran. Der ıze Apparat befindet sich in einem transportablen Kasten, welcher ıen noch Raum zum festen Aufstellen der Niveauflasche hat und rch Schieber vorn und hinten abgesperrt werden kann.

Die Handhabung des Apparates ist eine sehr einfache. Man lt zunächst die Messröhre *A* bis zur oberen Marke mit Wasser, indem n *h* öffnet, die Niveauflasche *B* hebt und den Quetschhahn an dem rbindungsgummischlauch zwischen *A* und *B* öffnet, verbindet hierauf Ausgangsende *i* der Capillare *r* mit dem Saugrohre, welches sich an Entnahmestelle der zu untersuchenden Gase befindet. Die in der ıgleitung noch befindliche Luft entfernt man nach passender Stellung

von h durch Auspumpen mit einer Kautschukpumpe, welche an den nach unten gerichteten Ausgangsende des Dreiweghahns h angebracht ist. Man stellt dann durch Drehung von h um 90° die Verbindung zwischen der Saugleitung und A her, senkt die Niveauflasche B, lässt das Wasser in A soweit ablaufen, bis sein Spiegel sich etwas unter der Nullmarke befindet und sperrt A durch Drehung von h von der Saugleitung und Kautschukpumpe ab. Statt der Kautschukpumpe kann man auch einen Aspirator verwenden oder auch A so häufig durch Ansaugen mit Gas füllen und dieses durch Hochstellen von B nach geeigneter Drehung von h durch das nach unten gerichtete Ausgangsende von h so oft ins Freie entleeren, bis keine Luft mehr in der Saugleitung vorhanden ist. Nach dem Ansaugen der Gasprobe bringt man das Volumen derselben auf genau 100 ccm. Man stellt die Niveauflasche hoch und öffnet den Quetschhahn, so dass das Wasser etwas über die Nullmarke steigt, senkt dann die Niveauflasche wieder und lässt durch vorsichtiges Oeffnen von k das Wasser bis zur Nullmarke zurückfliessen. Da das Gas in der Messröhre sich unter einem etwas grösseren Drucke als dem der Atmosphäre befindet, so beseitigt man diesen Ueberdruck durch momentanes Oeffnen von h und hat dann genau 100 ccm Gas unter atmosphärischem Drucke abgesperrt.

Man absorbirt nun zunächst das Kohlendioxyd, indem man h' öffnet und durch Heben von B das Gas nach C' übertreten lässt. Um die Absorption zu beschleunigen, schickt man durch abwechselndes Heben und Senken von B das Gas mehrere Male zwischen C' und A hin und her. Ist die Absorption vollendet, was meistens nach dreimaligem Wechsel des Gases der Fall ist, so saugt man die Flüssigkeit in C' bis zur Marke am Halse empor und schliesst h'. Man hält jetzt die Niveauflasche in solcher Höhe, dass ihr Wasserspiegel mit dem in der Messröhre A in gleicher Höhe liegt, nachdem man natürlich den Quetschhahn k geöffnet hat und liest die Volumenabnahme ab. Durch nochmaliges Hinübersenden des Gases nach C überzeugt man sich, ob die Absorption vollständig war. Sollte beim Zurückführen des Gases nach A durch Unvorsichtigkeit etwas Kalilauge in die Capillarröhre gedrungen sein, so hebt man schnell die Niveauflasche so lange, bis das Wasser aus der Messröhre nach C' hinüberfliesst und das Capillarrohr wieder ausgespült ist und arbeitet dann ruhig weiter. Ist dagegen das Reagens bis in die Messröhre geflossen, so muss in diese und in die Niveauflasche nach sorgfältigem Ausspülen neues Wasser gegeben werden. — Ebenso wie das Kohlendioxyd absorbirt man der Reihe nach Sauerstoff und Kohlenoxyd. Die Volumenabnahmen ergeben jedesmal in Procenten den Gehalt der Gasprobe an CO_2, O und CO.

Der Orsatapparat ist besonders zur Analyse der Rauchgase geeignet, in denen nur Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff vorkommen. Wird dem Brennmaterial oder den Heizgasen zu wenig Verbrennungsluft zugeführt, so sind auch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan zugegen

eiden letzten Gase (besonders Methan) kommen in der Regel aber geringer Menge vor, dass sie vernachlässigt werden können. Sollen ben jedoch bestimmt werden, so ist das Verfahren dasselbe wie bei Generatorgasen, welche grössere Mengen Wasserstoff, aber sehr Methan enthalten.

Apparat Orsat-Lunge. Die Bestimmung des Wasserstoffs get der Apparat von Orsat-Lunge (Fig. 24), welcher sich bequem eicht handhaben und gut transportiren lässt. Derselbe stimmt im ip und seinen hauptsächlichsten Theilen mit dem ursprünglichen

Fig. 24.



tapparate überein, er enthält nur noch eine Vorrichtung zur Vernnung des Wasserstoffs mit Hülfe von Luft und erwärmtem Palladiumst. Zu dem Zwecke ist an der Capillar- oder Hahnröhre *r* noch ein acher Durchgangshahn *h''''* angebracht, an welchen eine zweimal twinkelig gebogene Capillare angeschmolzen ist. Die ebenfalls zweiim rechten Winkel gebogene Verbrennungscapillare *f*, welche ein Winkler bereitetes Schnürchen von Palladiumasbest enthält, steht der vorher erwähnten Capillare und dem Uförmigen Gefässe *C''''* h kurze Stückchen dicken Kautschukschlauchs in Verbindung. hat dieselbe Grösse wie die Absorptionsgefässe und ist bis zu einer

am capillaren Halse angebrachten Marke mit reinem Wasser g Die Verbrennungscapillare kann durch das Spirituslämpchen g Messing erwärmt werden. Letzteres steckt mit seinem dünnen St einer federnden Hülse, welche mit dem Drahte *d* hin und her b werden kann. Das Ausgangsende der Hahnröhre *r* führt bei d Apparate, wie durch die punktirte Zeichnung angedeutet ist, zu U-Röhrchen, welches zur Zurückhaltung von Flugasche und Russ i Gasen mit Glaswolle gefüllt ist. Zum Schutze gegen Zerbrechen das Röhrchen mit seinen Verbindungen in einer Holzfassung, e seinen Ausgang bei *i*.

Die Ansaugung, Messung und Absorptionsweise von Kohlendi Sauerstoff und Kohlenoxyd ist dieselbe wie bei dem Orsatapparate. Bestimmung des Wasserstoffs saugt man zu dem in der Bürette *A* bliebenen Gasrest, durch Senken der Niveauflasche *B*, so viel Luft, das Volumen in *A* nahezu 100 ccm beträgt. Bei der Analyse vo wöhnlichen Generatorgasen genügt der Sauerstoff in dem angesa Luftvolumen zur Verbrennung; bei sehr wasserstoffreichen Gasen man dagegen durch *h* Sauerstoffgas einführen, oder bei Anwendun Luft, nach der ersten Verbrennung, wobei eine Verminderung de volumens eintritt, noch einmal Luft einsaugen und wieder verbre

Nach Ablesung des aus Gas und Luft bestehenden Gasvol wird die Verbrennung des Wasserstoffs ausgeführt. Man zünde Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungscapillare *f* mässi dass man für einen kurzen Augenblick den Finger auflegen kann, denselben zu verbrennen. Man hebt dann die Niveauflasche etw dass das Gas in *A* unter einem geringen Ueberdruck steht, öffnet *h''''* und schickt durch weiteres Heben von *B*, oder besser durch s Oeffnen des Quetschhahnes *k* nach Hochstellung von *B*, das ges Gas nach *C''''*. Durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sau geräth der Faden aus Palladiumasbest an dem dem Gasstrome ent gesetzten Ende in lebhaftes Glühen. Man lässt das Wasser in *A* b oberen Marke steigen, saugt dann den verbliebenen Gasrest au wieder nach *A* zurück und liest ab. Meistens genügt ein einm Hin- und Herführen zur vollständigen Verbrennung, doch kann ma Sicherheit die Operation noch einmal wiederholen und sehen, ob eine weitere Contraction eingetreten ist.

Da sich zur Absorption des Kohlenoxyds, um eine stark unreinigung des Sperrwassers in der Messröhre und Niveaufla vermeiden, nur eine salzsaure oder schwach ammoniakalische K chlorürlösung verwenden lässt, enthält das Gasvolumen, welche Bestimmung des Wasserstoffs verwandt wird (wie bereits bei der stellung der Kupferchlorürlösung erwähnt ist), in der Regel noch oder weniger Kohlenoxyd, welches bei der Verbrennung des Wasse zu CO_2 verbrannt wird. Letzteres muss durch Absorption in dem gefäss *C'* zur Messung gebracht und nachher in Rechnung ge

den. Ist die Menge des Kohlenoxyds in der ursprünglichen Gasprobe gering (2 bis 3 Volumprocent), so kann man besser die Absorption ch Kupferchlorür unterlassen, und das Kohlenoxyd direct mit dem sserstoff verbrennen.

Die Berechnung der Analyse eines Generatorgases würde sich wie t gestalten: Nach Vornahme der drei Absorptionen in C', C'' und C''' stand Wasserspiegel in der Messröhre A bei:

2,7, es waren also gefunden	2,7	Proc.	Kohlendioxyd,
2,7 " " " "	0,0	"	Sauerstoff,
30,8 " " " "	28,1	"	Kohlenoxyd.

Nach dem Einsaugen der Luft zu dem in der Messröhre verbliebenen reste stand das Niveau bei 0,6, so dass also 30,2 ccm Luft hinzugebracht den. Nach der Verbrennung wurde abgelesen 11,0, also Contraction = 11,0 0,6 = 10,4; nach der Absorption des Kohlendioxyds aus dem vor der Verennung noch vorhandenen Kohlenoxyd 12,0, also CO_2 = 12,0 — 11,0 = 1,0. Gesammtvolumenabnahme nach Absorption des Kohlendioxyds betrug daher + 0,6 = 11,4.

Da nun sowohl 2 Vol. Wasserstoff wie 2 Vol. Kohlenoxyd je 1 Vol. Sauer zur Verbrennung gebrauchen, so enthielten je 3, in Form von Wasser r Kohlendioxyd verschwundene Volumen 2 Vol. Wasserstoff oder Kohlenoxyd. n erhält also durch Multiplication der Gesammtvolumenabnahme mit $^2/_3$ in em Falle 11,4 × $^2/_3$ = 7,6 Vol. oder Cubikcentimeter Wasserstoff + Kohlen. Das gefundene Kohlendioxyd entspricht einem ebenso grossen Volumen lenoxyd; daher sind durch die Verbrennung gefunden worden: 7,6 — 1,0 6,6 Proc. Wasserstoff und 1,0 Proc. Kohlenoxyd. Die Zusammensetzung des es war also unter Berücksichtigung dieser Werthe:

	2,7	Proc.	Kohlendioxyd,
	0,0	"	Sauerstoff,
(28,1 + 1,0)	29,1	"	Kohlenoxyd,
	6,6	"	Wasserstoff; als Rest
	61,6	"	Stickstoff, incl. etwas Methan
	100,0	Proc.	

Bunte'sche Gasbürette. Bei derselben wird im Gegensatze n Orsatapparate Absorption und Messung in demselben Gefässe vorommen; die Reagentien werden nach jeder Absorption durch Ausühen mit Wasser aus der Bürette entfernt. Die Bürette A (Fig. 25, a. f. S.) he oben eine Erweiterung von circa 40 ccm Inhalt besitzt, endigt lbst in den Dreiweghahn a, versehen mit kurzem Gummischlauch Quetschhahn, unten in den einfachen Hahn b und fasst ca. 110 ccm. selbe ist, mit Auslassung von Theilstrichen auf der Erweiterung, mit r Theilung in 0,2 ccm versehen und zwar befindet sich der Theilh 100 direct unter dem Schlüssel von a, der Theilstrich 0 ein k oberhalb b; die Theilung erstreckt sich noch 10 ccm über den punkt hinaus bis fast zu b. Das Hahngehäuse von a trägt einen teraufsatz mit Marke. Die Messröhre A wird meistens mit einem rmantel umgeben zum Schutze gegen äussere Temperaturschwanm und wird von einem eisernen Stative mit Hülfe einer leicht zu nden Klammer getragen. Das Gas steht bei der Messung stets

unter dem Drucke der atmosphärischen Luft und einer bis zu im Trichteraufsatze *t* stehenden Wassersäule, welche durch den gestellten Dreiweghahn *a* auf das in *A* befindliche Gas wirk Zugang von *A* und *t* zu Hahn *a* ist nämlich capillar verengt; sich daher in *A* comprimirtes Gas, so kann dasselbe beim Oeff Hahnes *a* so lange entweichen, bis das zurückbleibende Gas dem der Atmosphäre und der Wassersäule in *t* das Gleichgewicht häl dass aus *t* Wasser nach *A* zu gelangen vermag.

Die Handhabung der Bürette ist folgende: Man füllt zunächst mit Wasser, indem man das Ausgangsende bei *b* mit d

Fig. 25.



hochgestellten Wasserflasche *B* fül Gummischlauche verbindet und s Wasser einfliessen lässt, bis dasselb *a* ausfliesst und nach Drehung des l in den Trichteraufsatz bis zur Mar Es wird hierauf *b* geschlossen u Gummischlauch von *b* entfernt. Ve man jetzt den durch seine Längsb mit *A* communicirenden Hahn *a* zur Entnahmestelle des Gases fül Saugleitung, welche schon vorher gefüllt sein muss, und öffnet Hah fliesst das Wasser aus der Bürette diese füllt sich mit Gas. Ist die bis ungefähr 5 ccm über den Nu hinaus eingetreten, so schliesst ma den Quetschhahn bei *a*. Zur Ein des Gasvolumens auf den Nullpunk auf 100 ccm) bedient man sich de und Druckflasche *C*, welche theilw Wasser gefüllt und deren Einrichtu nähere Beschreibung aus der Fig ständlich ist. Man bläst in dieselb den einen Gummischlauch hinein, Wasser aus dem anderen Schlauche ausfliesst und streift dies die Bürettenspitze bei *b*, unter fortwährendem Ausfliessen des zur Fernhaltung von Luftblasen. Nach Anbringung der Druc öffnet man den Hahn *b* und bläst so lange, bis das Wasser in rette etwas über den Nullpunkt gestiegen ist, schliesst darau entfernt die Druckflasche. Durch vorsichtiges Oeffnen des H kann man das Wasser genau bis zur Nullmarke abfliessen lasse Gas in der Bürette steht nun noch unter einem Ueberdrucke, man beseitigt, indem man durch Drehung von *aA* mit dem Marke gefüllten Trichter *t* in Verbindung setzt. — Die Füll Bürette kann auch mit Hülfe eines Aspirators geschehen, welc

der Ausgangsspitze bei *b* verbindet, und so lange wirken lässt, bis amtliche Luft entfernt ist; darauf schliesst man *b* und *a* und verfährt ufs Einstellung wie vorhin.

Die Absorptionen der einzelzen Gasbestandtheile werden vorgenomn, indem man statt des in der Bürette befindlichen Wassers die geneten Absorptionsmittel hineinbringt. Mit Hülfe der Flasche *C* saugt n, nach Schliessung von *a* und Oeffnung von *b*, das Wasser bis fast m Hahne *b* ab und schliesst diesen. Nach Entfernung von *C* taucht n die Bürettenspitze in ein Porcellannäpfchen, welches das erforderliche sorptionsmittel enthält. Oeffnet man *b*, so dringt ein dem abgesaugten asser entsprechendes Volumen desselben in die Bürette. Man schliesst *b*, greift die Bürette an dem Trichteraufsatz, dessen Oeffnung man mit dem llen der Hand absperrt, löst die Klammer und bewegt die horizontal haltene Bürette unter Schütteln in der Längsrichtung hin und her, n das Reagens in innige Berührung mit dem Gase zu bringen. (Das fassen des calibrirten Theiles mit der Hand ist zu vermeiden, damit Temperatur des Gasinhaltes sich nicht ändert.) Wenn die Absorption llendet erscheint, taucht man die Spitze der Bürette nochmals in das pfchen mit dem Reagens, von welchem nach Oeffnung von *b* in Folge verminderten Gasvolumens ein neuer Theil in die Bürette tritt. Nach ftigem Umschütteln hat man letzteres nöthigenfalls noch einmal zu ederholen. Ist die Absorption vollendet, so nimmt man die Ablesung r, nachdem man vorher aus dem Trichteraufsatz Wasser in die Bürette t fliessen lassen, wodurch neben der richtigen Druckeinstellung zugleich Abspülen der Wände bewirkt wird; das Wasser in *t* ist vor dem lesen wieder bis zur Marke aufzufüllen. Das Reagens kann man rauf vollständig aus der Bürette entfernen, indem man Hahn *a* und *b* net und aus *t* so lange Wasser durchfliessen lässt, bis dasselbe unten in abläuft. Es empfiehlt sich, die Ablesung jetzt noch einmal vorzuhmen.

Die Reihenfolge der Gasbestimmungen ist dieselbe wie beim Orsatparate. Man saugt daher nach Absorption des Kohlendioxyds einen heil der in der Bürette verbliebenen Kalilauge ab, lässt eine wässerige ösung von Pyrogallussäure zur Wegnahme des Sauerstoffs eintreten d verfährt wie eben beschrieben. Vor der Absorption des Kohlenoxyds uss die alkalische Flüssigkeit durch öfteres Waschen vollständig aus r Bürette entfernt werden. Die Absorption wird darauf in derselben eise, wie vorher beschrieben, mittelst salzsaurer Kupferchlorürlösung sgeführt. Durch Anwendung dieser Lösung ist es bei der Bunte'hen Bürette möglich, das Kohlenoxyd bis auf zu vernachlässigende puren zu bestimmen. Nachdem der grösste Theil des Gases absorbirt t, saugt man die Absorptionsflüssigkeit fast vollständig ab und entfernt e letzten Reste des Kohlenoxyds durch frische Chlorürlösung. Zum uswaschen des letzteren Reagens bedient man sich zuerst eines Salzure enthaltenden Waschwassers, um die Ausscheidung von festem

Chlorür zu vermeiden. Auch schwere Kohlenwasserstoffe lassen sich der Bunte'schen Bürette vermittelst rauchender Schwefelsäure stimmen; die Absorption muss jedoch vor der des Kohlenoxyds erfol auch ist das Wasser in der Bürette vor dem Einfliessenlassen der rauc den Schwefelsäure durch öfteres Ausspülen mit Schwefelsäure von allm steigender Concentration vollständig zu verdrängen.

Die Bestimmung des Wasserstoffs mittelst dieser Bürette ist dad ermöglicht, dass an dem eisernen Stative (Fig. 29) noch eine zw Bürette (*D*) angebracht ist, welche durch den Dreiweghahn *a* mit *A* Verbindung steht, nur in ihrem unteren Theile mit Graduirung vers ist, oben in ein einfaches, rechtwinkelig umgebogenes capillares R endigt und nur als Ueberfüllrohr dient. Man saugt zu dem in Bürette *A* verbliebenen Gasreste durch *a* die zur Verbrennung nöt Luft ein, schliesst *a* wieder und liest ab; schaltet dann zwischen *A* die vorher bis zu einer Marke am Capillarrohr mit Wasser gef Bürette *D* vermittelst kurzer Gummischläuche ein Röhrchen aus sch schmelzbarem Glase, welches eine Spirale aus Palladiumdraht ent öffnet den Hahn *a* und führt durch aus *B* in *A* einfliessendes Wasser Gasinhalt langsam nach *D* herüber, indem man gleichzeitig die Palladi spirale durch die Flamme eines untergesetzten Bunsenbrenners erh Nach erfolgter Verbrennung treibt man das Gas wieder nach *A* indem man aus *B* in *D* Wasser eindringen und aus *A* durch *b* abla lässt und zwar so lange, bis das Wasser in *D* wieder bis zu der Capillarrohr von *D* angebrachten Marke steht. Nachdem das Gas hinreichend abgekühlt hat, liest man das Volumen ab.

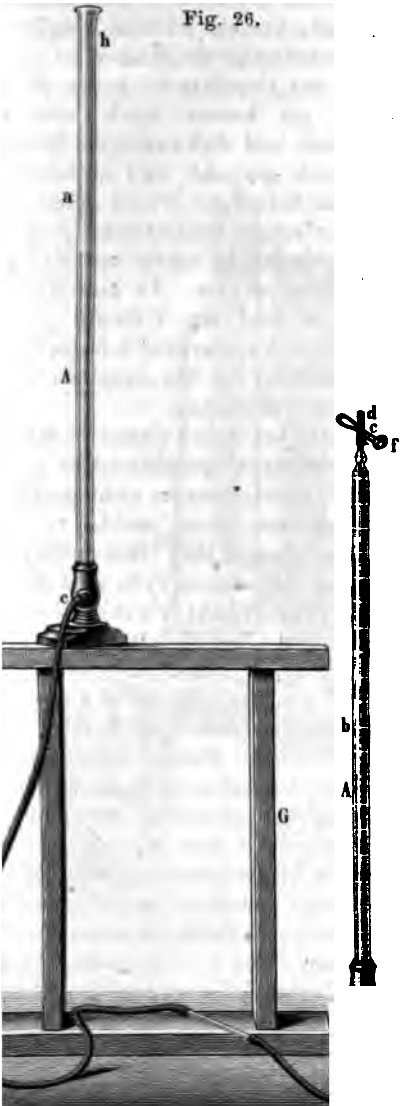
Die Berechnung der Analyse erfolgt in derselben Weise, wie bei dem Apparate von Orsat-Lunge angegeben ist.

Die Bunte'sche Bürette hat nach ihrem Aufkommen eine ziemlich gedehnte Verbreitung gefunden, weil dieselbe zuerst die Bestimmung Wasserstoffs in der technischen Gasanalyse auf eine leichte Weise ermögl und gegenüber den bestehenden Apparaten die Bestimmung vieler Gasbest theile gestattete. Ausserdem liess sich dieselbe in ein Etui von geringer G einschliessen und leicht transportiren. Ref. muss allerdings gestehen, dass der Apparat von Orsat oder Orsat-Lunge eben so leicht transpor erscheint, da dieser die Mitnahme von einzelnen Flaschen für Reagentien Stativen ausschliesst. Ein grosser Uebelstand bei der Bunte'schen Bü ist aber der grosse Verbrauch von Absorptionsflüssigkeiten und das lästige häufig sehr unangenehme Auswaschen der Bürette; ferner wird der Ha welcher mit ätzenden Flüssigkeiten in Berührung kommt, nach läng Gebrauche undicht und klemmt sich häufig fest. Ref. zieht daher den Ap von Orsat oder Orsat-Lunge vor, welcher für die meisten Zwecke der R und Generatorgasanalyse ausreicht und dessen Handhabung ihm leichter auch reinlicher erscheint als die der Bunte'schen Bürette.

Hempel's Apparate. Die vollständigsten und wohl die genauesten Untersuchungen in der technischen Gasanalyse kö mit Hülfe der Hempel'schen Apparate ausgeführt werden. Diese gestatten nicht nur Absorptionen, sondern auch Verbrennungen zu

ıng von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Letztere werden .er vermittelst Palladiumasbest nach Winkler oder durch Explosion ausgeführt. Das Wesentliche der Hempel'schen Apparate besteht darin, dass Messungen und Absorptionen oder sonstige Operationen zur Bestimmung von Gasbestandtheilen von einander getrennt in besonderen Apparaten vorgenommen werden. Zu ersterem Zwecke dienen die Gasbüretten und zu letzterem die Gaspipetten.

Fig. 26.



Die Hempel'sche Gasbürette (Fig. 26) besteht aus zwei Theilen, der Messröhre *b* und der Niveauröhre *a*. Erstere besitzt durchgehend gleiche Weite und endigt oben in ein capillares Röhrchen, das ungefähr $^1/_2$ bis 1 m weit und 3 cm lang ist; unten verjüngt sich dieselbe in ein seitwärts gebogenes Ende, welches in einem auf einem Eisenfusse befestigten, durchbohrten Holzstiele *g* steckt und aus diesem ein Stück hervorragt. Die Messröhre *b* ist von ʻapillare bis etwas über dem Holzfusse in 0,2 ccm getheilt. Die Graduirung umfasst 100 ccm. Das aus *g* hervorragende Ende ist einen circa 120 cm langen Gummischlauch, der in der Mitte

zweckmässig ein kurzes Stück Glasrohr eingeschaltet enthält, m
Niveauröhre *a* verbunden, welche unten ähnlich in einem Fusse be

Fig. 27.



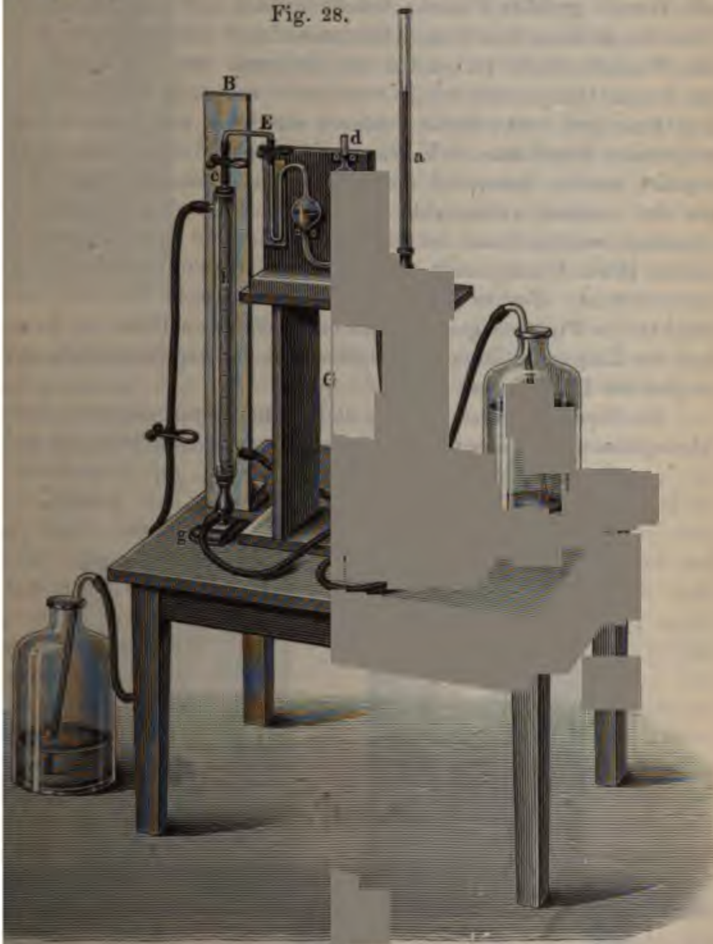
ist, oben bei *h* sich trichterförm
weitert, um ein leichtes Eingiess
Absperrflüssigkeit (Wasser) zu ges
Auf das Capillarrohr *c* der Mes
wird ein kurzes Stück von e
weichem und dickwandigem Kaut
schlauch gesteckt und mittelst I
ligatur befestigt. Durch einen s
Mohr'schen Quetschhahn *f* kan
Messröhre dicht hinter der Capilla
schlossen werden. In dem Kaut
rohr *d* wird ein Uförmig gest
gläsernes Capillarrohr befestigt, u
Verbindung mit den einzelnen Ga
ten zu ermöglichen.

Da bei dieser einfachen Gasb
Wasser als Absperrflüssigkeit geb
wird, so ist dieselbe nicht geeign
Analyse von Gasen, welche von V
leicht absorbirbare Bestandtheile
halten. In solchem Falle wird die
änderte Winkler'sche Gasbü
gebraucht (Fig. 27). Die Messröhr
unten durch den Dreiweghahn *c*,
durch den einfachen Hahn *d* gesch
welcher zu dem Capillarrohr *e*
An Stelle des Hahnes *d* kann man
den Quetschhahnverschluss der ein
Gasbürette anwenden. Messröhre
Niveaurohr *a* sind ähnlich wie b
vorhin beschriebenen Bürette in I
befestigt und durch Gummischlauc
bunden; der Raum zwischen den I
Hähnen *c* und *d* ist in genau 100 T
annähernd Cubikcentimeter, gethei
Unterabtheilungen von Fünftelthe

Vor dem Gebrauche muss die W
ler'sche Bürette vollkommen getr
werden, indem man sie mit Alkoh
Aether ausspült und dann einen t
nen Luftstrom hindurchleitet. Um die Gasprobe einzufüllen, ver
man *e* durch Gummischlauch oder Glasröhren mit der Entnahm
der Gase und die Längsbohrung des Dreiweghahns *c*, welche m

von *b* communicirt, mit einem Aspirator oder einer Kautschuk-
saugt so lange Gas hindurch, bis alle Luft verdrängt ist und
zuerst Hahn *c*, dann *d*. — Man füllt hierauf, um das Gas in die
überführen zu können, das Niveaurohr *a* und den Gummischlauch
ser, bis dasselbe aus dem Hahne *c*, welcher jetzt durch seine
hrung mit *a* communicirt, auszufliessen beginnt. Durch ein

Fig. 28.



esteckte kurzes Stück Gummischlauch mit Quetschhahn sperrt
Wasserablauf ab.

h dem Vorschlage von Winkler umgiebt man das Messrohr *b*
chen Hempel'schen Gasbürette zweckmässig mit einem Wasser-
um den Einfluss von Temperaturänderungen auf den Gasinhalt
ette möglichst auszuschliessen. Das dazu dienende weite Glas-

rohr ist durch Kautschukpfropfen mit dem Messrohre verbund enthält oben und unten kleine Tubulaturen, die entweder zur mit und Entleerung von Wasser dienen und dann für gewöhnlic kleine Pfropfen verschlossen sind oder zum fortwährenden Durch von Wasser mit Gummischläuchen versehen sind. Ref. benutzt zu rem Zwecke zwei grosse Flaschen (Fig. 28, a. v. S.); in die höher st mit Wasser gefüllte Flasche taucht ein bis auf den Boden rei Glasrohr, welches durch einen Gummischlauch mit der unteren Tu des Wassermantels verbunden ist, während von der oberen Tu ein langer Gummischlauch in eine tiefer stehende Flasche führt. dem Ansaugen wirkt dieser Schlauch als Heber und gestattet ein währenden Durchfluss des Wassers, welcher durch einen Quets regulirt werden hann; ist die obere Flasche beinahe leer, so w mit der unteren vertauscht. Damit die Scala der Messröhre d abgelesen werden kann, ist hinter derselben ein mit weissem Pa klebtes Brett *B* aufgestellt, welches durch das auffallende Tageslic erleuchtet ist. Ferner steht auf dem Arbeitstische ein Bänkchen welches die Pipetten gestellt werden und dessen Höhe so bemes dass die Eingangsöffnung der Pipette und das capillare Ende der in gleicher Höhe liegen.

Die Pipetten, deren man so viele haben muss, als man versc Absorptionen oder sonstige Operationen vornehmen will, da jede mit derselben keit gefüllt blei immer nur zu stimmung eine zigen Gasbestan dient, haben j ihrem Zwecke v dene Einrichtung

Fig. 29.



Die einfac sorptionspi (Fig. 29) beste den beiden Gla *a* und *b*, welche das gebogene mit einander ve und zum Schutz leichtes Zerbrec einem Holzstat festigt sind. V Kugel *b* zweigt Capillare *c* ab, hinter welcher, in das Stativ eingelassen, si Milchglasplatte befindet, um die Bewegung eines Flüssigkeitsfa der Capillare gut beobachten zu können. Das Ausgangsrohr

und die Capillare c ragen ein Stück über die Holzfassung über das hervorragende Ende der Capillare ist ein kurzes Stück chlauch geschoben, welches mittelst einer Drahtligatur befestigt

Fig. 30.



ist. Diese einfachen Pipetten dienen zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten, welche sich nicht sehr leicht durch den Einfluss der Luft verändern, wie Kalilauge, verdünnte Schwefelsäure u. s. w. Das Reagens wird durch Eingiessen in f in die Pipette gebracht und füllt die Kugel b vollständig aus, a nur zu sehr geringem Theile und die Capillare c ungefähr bis m. Wenn die Pipette nicht gebraucht wird, schliesst man f durch einen Kork und e durch einen kleinen Glasstab, welcher beim Gebrauche durch einen Quetschhahn ersetzt wird. An dem Holzstativ bringt man zweckmässig eine Etikette an, welche den Inhalt der Pipette bezeichnet. Das Gas wird Pipetten übergeführt, mit dem Reagens durch Schütteln in innige ng gebracht und von dem betreffenden Gasbestandtheile befreit. den Gebrauch von zähflüssigen Reagentien, besonders von der Schwefelsäure, hat **Hempel** der Pipette eine etwas abgeänderte Gestalt gegeben

Fig. 31.



(Fig. 30), durch welche das Schütteln vermieden werden soll. Ueber der Kugel b ist noch eine kleinere Kugel g angebracht, welche mit kleineren Brocken von schwer schmelzbarem Kaliglase beschickt ist. Füllt man das Gas in diese Pipette über, so streicht es durch die Glasbrocken hindurch und kommt mit einer sehr grossen Fläche in Berührung, welche mit der nöthigen Menge wirksamer Flüssigkeit ist. Ein ein- oder höchstens zweimaliges Hin- und Herführen es durch g genügt zur vollkommenen Absorption.

tubulirte einfache Absorptionspipette unterscheidet wenig von der zuerst beschriebenen (Fig. 31). An Stelle der

Kugel b ist ein cylindrischer Theil b_1 vorhanden, welcher
halsförmigen Ansatz i und die Durchbohrung l der Holzf
festen Körpern, z. B. Phosphor, gefüllt werden kann. Der
durch einen mit Drahtligatur versehenen Kork- oder Gummi
schlossen. Diese Pipette wird auch häufig als Kalipipette
Man füllt den cylindrischen Theil b' vollständig mit kleine
von Eisendrahtnetz aus und bringt durch das Ausgangsrohr
Kalilauge hinein. Will man aus einem Gase dann die K
absorbiren, so genügt in Folge der grossen mit Kalilauge
Oberfläche der Drahtrollen ein einmaliges Hin- und Hersc
Gases zur vollkommenen Absorption.

W. Hempel hat die tubulirte einfache Absorptionspipet
sehr sinnreiche Weise für die Entwickelung und Aufbewal
Gasen (W
geeignet
Die Was
pipette
hat die E
der tubu
pette mit
schiede, d
Cubikinha
Ausserden
Ansatz k
Gummisto
schlossen,
eine Du
hat. D
geht ein
oben v
Glasstab
auf wel
ein cylind

Fig. 32.



Längsdurchbohrung versehenes Stück reines Zink gesteckt
giesst in die bei e durch einen Glasstab verschlossene Pipet
verdünnte Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4 + 3 Theile Wasser
die Kugel a beinahe vollständig durch dieselbe angefüllt wir
man den Verschluss bei c, so dringt die Schwefelsäure zum Z
wird reines Wasserstoffgas entwickelt. Man lässt die Entwi
lange fortschreiten, bis alle Luft aus b verdrängt ist und befö
Verdrängung, indem man durch Saugen bei e mehrmals den
fast vollständig entfernt. Schliesst man dann e, so wird
durch das sich entwickelnde Gas nach a zurückgedrängt
Entwickelung hört auf, sobald das Zink nicht mehr von der
säure bedeckt ist.

dem in der Pipette angesammelten Vorrath von Wasserstoff
n von *e* aus durch gläserne Capillarröhren die zum Gebrauch
Menge in die betreffenden Apparate überführen.
er Anwendung geeigneter anderer Reagentien lässt sich eine
ipette auch zur Entwickelung anderer Gase, z. B. Kohlendioxyd,
d u. s. w. verwenden. Ref. gebraucht dieselbe auch als Knall-
te. Der cylindrische Ansatz *k* ist unten zugeschmolzen und in
eitlichen Wandungen mit zwei eingeschmolzenen gegenüber-
n Platindrähten versehen, welche im Inneren von *b* zwei von
getrennte Platinbleche tragen. Aussen sind die Platindrähte
Holzstative leitend mit zwei Klemmen verbunden, in welche
rähte einer Bunsen'schen Tauchbatterie eingespannt werden
Füllt man *b* vollständig bis in die Capillare hinein, *a* zum
Theile mit verdünnter Schwefelsäure und setzt die Tauchbatterie
keit, so wird reines Knallgas entwickelt.

zusammengesetzte Absorptionspipette (Fig. 33) besteht
zwei Kugelpaaren *ab* und *cd*, welche durch gebogene Röhren mit einander verbunden und an einem passenden Holzstative befetsigt sind. Das Kugelpaar *ab*, welches mit dem gebogenen Capillarrohr *k* versehen ist, dient zur Aufnahme des Reagens, während *cd* theilweise mit Wasser angefüllt ist, welches als hydraulischer Verschluss wirkt und das in *ab* enthaltene Absorptionsmittel gegen Einfluss der atmo-

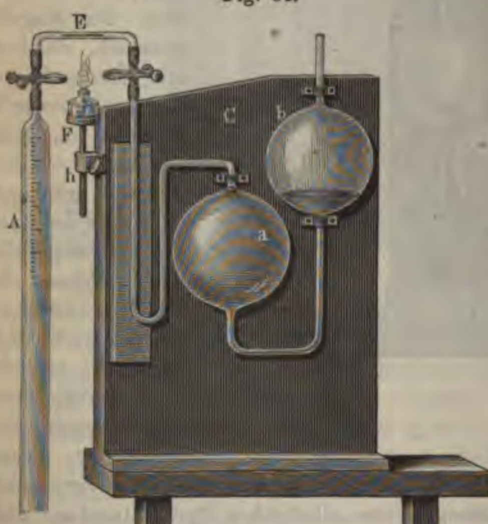
Fig. 33.



en Luft schützt. Diese Pipetten werden hauptsächlich verwendet
bewahrung der Lösungen von alkalischer Pyrogallussäure und
ferchlorür. Man kann dieselben auch in tubulirte verwan-
lem man der Kugel *a* eine cylindrische Gestalt giebt und mit
ersieht, ähnlich wie bei der einfachen tubulirten Pipette. —
ung geschieht von dem Capillarrohr *k* aus, auf welches man
st eines Gummischlauches ein etwa 1 m langes Glasrohr mit
stellt und in diesen das Reagens eingiesst. Vorher hat man

das gebogene Rohr *g* und Kugel *c* theilweise durch Eingiessen von *m* aus mit Wasser gefüllt. Zweckmässig kann man auch erst durch die Pipette so lange von dem zu untersuchenden Gase hindurchleiten, bis die Luft verdrängt ist, damit das Absorptionsmittel gleich mit den schwach oder mechanisch absorbirbaren Gasbestandtheilen gesättigt ist. Man füllt so lange Reagens in *a* ein, bis etwa 100 ccm eingeflossen sind; durch vorsichtiges Einblasen bei *m* treibt man das noch in *a* befindliche Gas durch das Trichterrohr so weit wie möglich aus und fährt mit dem Einfüllen fort. Ist die nöthige Menge eingebracht, so dass *a* von derselben ganz und *b* nur sehr wenig ausgefüllt werden würde, so nimmt man das Trichterrohr weg, bläst bei *m* in die Pipette, bis die in *a* noch vorhandenen Gasblasen entfernt sind und das Reagens in die Capillare eingetreten ist und schliesst bei *l* durch einen Glasstab oder Quetschhahn. Leichter noch kann man das Füllen auch durch einen Aspirator oder eine Saugpumpe bewirken, welche bei *m* wirkt. Man verbindet die Capillare durch einen etwas längeren dünnen Gummischlauch mit einem Glasrohr, welches in das Reagens taucht, und hält die Pipette so lange umgekehrt (so dass also die Capillare nach unten gerichtet ist), bis die Flüssigkeit eben in das gebogene Rohr *e* getreten ist und kehrt dann die Pipette schnell um. Man lässt die Saugpumpe noch kurze Zeit wirken, bis etwas Reagens in die Kugel *b* gekommen ist und schliesst die Pipette bei *l* ab. Die Wassermenge in *c* und *d* ist so gross zu wählen, dass beim Gebrauche der Pipette von *m* her keine Luft in die Kugel *c* und *b* gelangen kann.

Fig. 34.

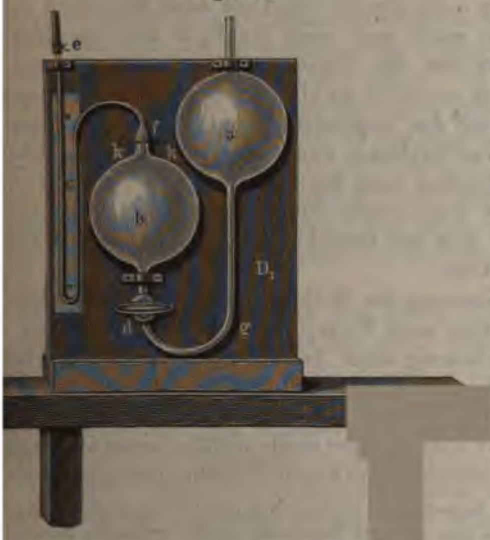


Die Verbrennungspipette zur Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Verbrennung mittelst Luft oder Sauerstoff und Palladiumasbest (nach Cl. Winkler), Fig. 34, besteht aus einer einfachen, mit Wasser gefüllten Absorptionspipette *C*. Die Verbrennungscapillare *E*, welche die Messröhre *A* mit der Pipette verbindet, kann durch eine an dem Holzstativ mittelst Klemmer (*h*) befestigte, verstellbare Spirituslampe (*F*) erwärmt werden. Das zu untersuchende Gas mit dem nöthigen Zusatz von Luft ist in der

öhre enthalten und wird durch Heben des Niveaurohrs aus der tte durch die erhitzte Capillare in die Pipette übergeführt. Das er in *A* darf nur bis zum Beginn des capillaren Ausgangsrohres *A* steigen, damit nicht Wassertröpfchen in die Verbrennungslare gelangen; dann ist zu beachten, dass man bei Beginn des rführens nach *C* das Niveaurohr erst so weit senkt, bis sein Wasserel etwas höher als der in *A* steht. Die Ueberführung des Gases *A* nach *C* und umgekehrt muss so oft geschehen, wie noch Volumhme eintritt.

Die Explosionspipette (Fig. 35) ist der einfachen Absorptionstte ähnlich. Die Kugel *b* enthält jedoch in dem Halse *f*, welcher in die Capillare *c* übergeht, zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche sich im Inneren der Kugel gegenüber stehen und aussen mittelst zwei Oesen *k* auf dem Holzstative befestigt sind. Ausserdem ist das gebogene Verbindungsrohr *g* der beiden Kugeln *a* und *b* mit einfachem Durchgangshahn *d* versehen. Auf dem Ausgangsende *e* der Capillare *c* wird mittelst einer Drahtligatur ein Stück dickwandigen Kautschukschlauches angebracht; die Pipette wird mit reinem Wasser

Fig. 35.



llt. Hat man in dieselbe vermittelst einer Verbindungscapillare aus Messröhre der Hempel'schen Bürette das zu entzündende Gasisch übergeführt (bei welchem in Betreff des Verhältnisses der brennn Gase zu den nicht verbrennlichen die oben angegebenen Vorsichtsregeln zu beachten sind), so schliesst man *e* durch einen starken chhahn, ferner den Hahn *d*, schüttelt um, verbindet die Oesen *k* den Poldrähten eines kleinen Inductionsapparates und setzt letzteren hätigkeit, worauf die Explosion ohne Gefahr für den durch den chhahn und Hahn *d* geschlossenen Apparat erfolgt. Nach der osion öffnet man den Hahn *d* und führt den Gasrest in die benden Apparate zur Messung oder Absorption über.

Neuerdings verwendet Hempel statt der mit Wasser gefüllten osionspipette eine solche mit Quecksilberfüllung, um die durch den en Druck bei der Explosion eintretende Absorption des Kohlen-

dioxyds zu vermeiden. Dieselbe unterscheidet sich dadurch von der vorigen, dass das Verbindungsrohr *g* in der Biegung durchschnitten ist; die beiden Kugeln *a* und *b* sind auf getrennten Stativen befestigt und durch einen 40 cm langen starkwandigen Gummischlauch mit einander verbunden. Die Ueberführung des Gases von der Bürette zur Pipette und umgekehrt geschieht durch Senken oder Heben der Kugel *a*.

Die Explosionspipette wird hauptsächlich zur Bestimmung des Methans gebraucht. Seite 104 ist bereits angegeben worden, wie man aus der Gesammtcontraction *C* des Gases, erfolgt durch die Verbrennung und die Absorption des Kohlendioxyds, den Gehalt an Methan berechnet, vorausgesetzt, dass Methan das einzige noch vorhandene brennbare Gas war ($CH_4 = {}^1/_3\, C$). — Enthält das zu untersuchende Gas nicht genug Methan, um nach Zusatz von Luft oder Sauerstoff für sich explodirbar zu sein, so muss man noch Knallgas aus der Knallgaspipette oder Wasserstoff aus der Wasserstoffpipette hinzufügen. Bei Zusatz der letzteren muss natürlich so viel Sauerstoff in dem Gasgemisch vorhanden sein, dass auch der zugesetzte Wasserstoff vollkommen verbrennt. Von der nach der Explosion und Absorption des Kohlendioxyds erhaltenen Gesammtcontraction muss dann die durch die Verbrennung des zugesetzten, gemessenen Wasserstoffs für sich erhaltene Contraction abgezogen werden, bevor man zur Berechnung des Methans auf gewöhnlichem Wege schreiten kann.

Ref. zieht die Bestimmung des Methans im Rauch-, Generator- oder Leuchtgas durch Explosion nach Hempel der von Cl. Winkler angegebenen Methode[1]), Verbrennung unter Anwendung von Luft und Kupferoxyd, vor. Letzteres Verfahren erscheint ihm complicirter wegen der Umrechnung der Gasvolumina, Anwendung eines Verbrennungsofens, Aspirators u. s. w., und ist auch weniger rasch ausführbar als die Explosion. Die Winkler'sche Methode soll daher hier nicht näher beschrieben werden.

Im Allgemeinen muss betreffs des Gebrauches der Hempel'schen Apparate bemerkt werden, dass man erst richtige Resultate erhält, wenn die Absorptionspipetten einige Male gebraucht sind, da dann die Absorptionsmittel mit den schwach chemisch oder mechanisch absorbirbaren Gasbestandtheilen gesättigt sind. Ebenso thut man gut, das in der Bürette anzuwendende Sperrwasser vorher mit dem zu untersuchenden Gase zu sättigen. Da man bei Ablesungen an der Scala der Messröhre noch 0,05 ccm schätzen kann, so stimmen bei einigermaassen sorgfältigem Arbeiten die durch directe Absorption erhaltenen Zahlen bis auf 0,05 bis 0,1 Proc. überein, falls man mit constanter Wasserkühlung, wie oben beschrieben, arbeitet. Die bei der Verbrennung oder Explosion gefundenen Zahlen stimmen ebenfalls bis auf wenige Zehntelprocente genau, so dass im Grossen und Ganzen die technische Gasanalyse nach Hempel fast die Genauigkeit der Analyse über Quecksilber erreicht.

Anwendung der Hempel'schen Apparate auf die Analyse der Rauch- und Generatorgase (s. Fig. 28, S. 121). Man nimmt die Verbindungscapillare *E* aus dem Kautschukschlauche am Ausgange

[1]) Lehrbuch der technischen Gasanalyse, S. 93.

e der Bürette *b* heraus, hebt die Niveauröhre *a* mit der rechten Hand h, während man mit der linken Hand den Quetschhahn *c* der Bürette lange öffnet, bis das Wasser oben ausfliesst. Man verbindet jetzt den ıtschukschlauch am Ausgangsende von *b* mittelst eines Glasrohres der Entnahmestelle der Gasprobe, stellt das Niveaurohr *a* auf den len und lässt bei wiedergeöffnetem Quetschhahn *c* so lange Wasser der Messröhre *b* abfliessen, bis etwas mehr als 100 ccm Gas eingegt sind. Die Verbindungsleitung zwischen Bürette und Entnahmestelle ss selbstverständlich vorher mit dem zu untersuchenden Gase angelt sein. — Befindet sich die Gasprobe in einer der oben beschriebenen nmelröhren, so taucht man diese in einen hohen mit Wasser gefüllten linder, zieht aus dem unter Wasser befindlichen Kautschukschlauch ı an dem einen Ende der Röhre befindlichen Glasstab heraus, während n über den Schlauch am anderen Ende unter theilweiser Herausziehung Glasstabes einen Quetschhahn steckt. In den Kautschukschlauch f der Messröhre *b* schiebt man ein kurzes Uförmig gebogenes Capillarır und führt dieses dann auch in den Kautschukschlauch am oberen de der Sammelröhre ein, den man nach Entfernung des Glasstabes rher mit den Fingern zusammengepresst hat, um alle Luft aus ihm entfernen. Man schiebt hierauf den geöffneten Quetschhahn auf das serne Capillarrohr der Sammelröhre zurück und verfährt weiter wie rhin.

Nachdem $1^1/_2$ bis 2 Minuten nach Einfüllung der Gasprobe verflossen ıd (man warte nach Ausführung einer Operation so lange mit der rnahme der Messung, damit das Wasser von den Wänden der Bürette laufen kann), comprimirt man das Gas in *b* etwas durch Heben des veaurohres, so dass das Wasser in *b* etwas über die Nullmarke steigt, ımmt dann den Verbindungsschlauch zwischen *b* und *a* dicht hinter m aus dem Fusse hervorragenden Ende der Messröhre *b* durch sammendrücken mit zwei Fingern der linken Hand ab, senkt die veauröhre wieder und lässt durch vorsichtiges Oeffnen der Finger so il Wasser abfliessen, dass der Wasserspiegel in *b* gerade mit der Nullırke zusammenfällt. Oeffnet man hierauf den Quetschhahn der Messhre einen Augenblick, so hat man genau 100 ccm Gas unter atmosphäıchem Drucke abgesperrt, wovon man sich noch durch Gleichstellung des üssigkeitsniveaus in Messröhre *b* und Niveauröhre *a* überzeugen kann.

Man schreitet jetzt zur Absorption der einzelnen Gasbestandtheile d zwar zunächst des

Kohlendioxyds. Die durch einen Quetschhahn am Ausgangsende r Capillare verschlossene Kalipipette, bei welcher das Reagens ungefähr bis 5 cm vom Quetschhahn entfernt in der Capillare steht, wird durch ı Uförmig gebogenes Capillarrohr mit der Messröhre verbunden. Beim ıstecken des U-Rohres in die Kautschukschläuche presst man diese rher mit den Fingern zusammen, um alle Luft daraus zu entfernen

und schiebt die Rohrenden bis dicht an die Quetschhähne heran, hierauf das Niveaurohr hoch, öffnet zuerst den Quetschhahn der Bür und dann der Pipette, lässt das Wasser in *b* so hoch steigen, bis es in die Mitte der Verbindungscapillare gelangt ist und schliesst b Quetschhähne. Man thut gut, während des Ueberfüllens zwei Fi der linken Hand wie vorhin an den Verbindungsschlauch zwischen M und Niveaurohr zu legen und dort erst abzukneifen, sobald das Wa hoch genug gestiegen ist und dann die Quetschhähne zu schliessen; Operation lässt sich in dieser Weise sicherer ausführen. Nach Sch der Quetschhähne zieht man die Verbindungscapillare aus dem Kautsc schlauch der Pipette heraus, nimmt letztere in die Hand und bringt d gelindes drehendes Schwenken derselben (heftiges Durchschütteln is vermeiden) das Gas mit dem Absorptionsmittel in innige Berührung. den meisten Fällen sind auf das Durchschütteln 2 Minuten (bei Ku chlorürlösung 3 bis 4 Minuten) zu verwenden. Nach vollendeter Absor wird die Pipette wieder mit der Messröhre durch die Capillare *E* bunden, das Niveaurohr auf den Boden gestellt und das Gas bei sichtigem Oeffnen der Quetschhähne nach der Messröhre zurückges Man richtet dabei das Auge auf die Capillare der Pipette und schl deren Quetschhahn, wenn das Reagens bis zu seiner früheren Stel zurückgekehrt ist. Nachdem man auch den Quetschhahn *c* der röhre geschlossen und $1^1/_2$ bis 2 Minuten gewartet hat, nimmt man Gleichstellung des Flüssigkeitsniveaus in beiden Röhren der Bürett Ablesung vor. Hat man statt der einfachen Gaspipette eine tubulirte wendet, welche mit Eisendrahtröllchen gefüllt war, so braucht ma Gas behufs Absorption nur einmal zwischen Pipette und Bürette hin her zu führen.

Zuweilen kommt es vor, dass eine kleine Menge von der Kali oder einem anderen alkalischen Reagens in den Kautschukschlauc Pipette gelangt. Derselbe wird dadurch schlüpferig, so dass das Ca rohr nicht mehr fest darin haftet. Man muss dann den Schlauc geschlossenem Quetschhahn mit Wasser und etwas verdünnter Salz auswaschen.

Schwere Kohlenwasserstoffe. Die zur Absorption nöthige rauchende Schwefelsäure befindet sich in der auf S. 123 beschrie einfachen Pipette mit kleinem Glaskugelaufsatze. Je nach der der Kohlenwasserstoffe muss das Gas ein- oder zweimal hin un geführt werden. Vor der Messung ist das Gas in der Kalipipette den aus der rauchenden Schwefelsäure herrührenden Dämpfen zu bef

Sauerstoff wird in der zusammengesetzten Absorptionspipett Absorption gebracht.

Kohlenoxyd. Zur Bestimmung desselben benutzt man ebe die zusammengesetzte Absorptionspipette. Nach der Absorption telst alkalischer Kupferlösung verbindet man diese Pipette durch

bindungscapillare mit einer anderen einfachen, welche verdünnte Schwefelsäure enthält. Durch Saugen an einem Gummischlauche, welchen man über das Ausgangsrohr *d* der letzteren Pipette gesteckt hat, führt man das Gas in diese über, schüttelt und füllt in die Messröhre zurück.

Wasserstoff. Zu dem in der Messröhre verbliebenen Gasreste lässt man nach Entfernung der Verbindungscapillare bis fast zur Nullmarke eine zu messende Menge Luft ein, verbindet die Messröhre mit der Verbrennungscapillare der Verbrennungspipette, erhitzt den Faden Palladiumasbest und schickt das Gasgemisch durch die Capillare. Die Operation und die Berechnung der Analyse ist dieselbe, wie oben bei dem Apparate von Orsat-Lunge angegeben ist. Bei Wassergas ist zur Verbrennung Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff und Luft zur Verbrennung anzuwenden. (S. auch Analyse von Leuchtgas.)

Methan. Geht man auf das auf S. 115 gegebene Beispiel der Analyse eines Generatorgases zurück, wo 88 ccm Gas nach der Bestimmung von Wasserstoff und dem kleinen Reste Kohlenoxyd in der Messröhre zurückgeblieben waren, nimmt jetzt bei den Hempel'schen Apparaten dieselben Verhältnisse an, so füllt man den Gasrest, welcher noch überschüssig Sauerstoff von der Bestimmung des Wasserstoffs enthält, in die Explosionspipette über. Man fügt noch 25 bis 30 ccm Knallgas, welches man oberflächlich in der Messröhre abgemessen hat, aus der Knallgaspipette hinzu, schüttelt gut um und explodirt nach Schluss des Quetschhahnes und des Glashahnes. Nach der Explosion saugt man das Gas direct in die Kalipipette über, welche man durch eine Verbindungscapillare mit der Explosionspipette verbunden hatte und misst nach der Absorption des Kohlendioxyds den Gasrest in der Messröhre *b*. Nahm er noch ein Volumen von 85,6 ccm ein, so betrug die Gesammtcontraction 88 — 85,6 = 2,4 ccm, es waren also 0,8 Proc. Methan vorhanden. Sind grössere Mengen Methan in einem Gase, so dass man noch Luft zur vollständigen Verbrennung zusetzen muss, so füllt man die Gasprobe in die Explosionspipette, misst die nöthige Menge Luft und eventuell Knallgas ab und explodirt dann. Dabei kann es vorkommen, dass der zurückbleibende Gasrest mehr als 100 ccm beträgt; man muss in diesem Falle die Messung desselben in zwei Theilen vornehmen, wobei man nach der Messung des ersten Theiles diesen in die Luft entweichen lässt.

An der Explosionspipette sind häufig die Kautschukschläuche der Capillare zu erneuern, da dieselben nach einiger Zeit unbrauchbar und bei der Explosion durchschlagen werden. Ferner muss bei dem Einfüllen des Gases in die Pipette so lange das Niveaurohr gehoben werden, bis die Capillare der Pipette vollständig mit Wasser angefüllt ist, damit der bei der Explosion entstehende Druck sich nicht sehr rasch bis zum Gummischlauche fortpflanze.

Messung der Zugstärke. Bei den Untersuchungen an G ratoren und Oefen muss auch häufig die **Zugstärke** mittelst M meter gemessen werden. Diese bestehen in der Regel aus einem U migen Rohre, dessen Schenkel ungefähr bis zur Hälfte mit gefär Wasser gefüllt sind. Das Rohr wird auf einem Brette befestigt, welchem eine in Millimeter getheilte, verschiebbare Scala zur Able des Niveauunterschiedes in beiden Rohrschenkeln angebracht ist. eine Schenkel wird auf eine passende Weise durch einen Gummischl mit einem Rohre verbunden, welches in den zu untersuchenden I führt, während der andere Rohrschenkel mit der äusseren Luft municirt.

ZWEITE GRUPPE.

INDUSTRIE

DER

LENWASSERSTOFFE UND FETTE.

INHALT.

und 20 ccm Schwefelsäure (welcher man, um die Operation schleunigen, etwas rauchende Schwefelsäure zusetzen kann) zusa gebracht und 2 bis 3 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Alle K arten, selbst Anthracit, haben sich in dieser Zeit klar gelöst. erkaltete Kolbeninhalt wird in einen etwas Wasser haltenden kaltem Wasser stehenden Erlenmayer'schen Kochkolben (3/4 gespült; darauf werden 120 bis 140 ccm reiner, von Stickstoffverbin freier Natronlauge von 30 bis 32° Bé. und 35 ccm einer Lösung von Schwefelnatrium (im Liter etwa 40 g Na_2S enthaltend) zur Zer von Quecksilberamidverbindungen, endlich zur Verhütung des S beim Sieden ein kleines Stückchen Zink zugesetzt und die Flüssi dem nebenstehenden Apparate (Fig. 36) 20 bis 30 Minuten lang d

Fig. 36.



Das Anbringen des zwischen Kolben und Kühler befindlichen stückes (eines Tropfenfängers) ist unerlässlich zur Vermeid Ueberspritzens alkalischer Flüssigkeit.

Die zur Bindung des überdestillirenden Ammoniaks vo $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure, bei Kohle 30 ccm, bei Koks 20 ccm, $^1/_{20}$-Normalbarytwasser und Rosolsäure als Indicator zurücktitri

Ein grosser Theil des Stickstoffs der Kohle bleibt in dem Vergasung erhaltenen Koks zurück, so dass auch dieser behufs B lung der Kohle auf ihren nutzbaren Stickstoffgehalt untersucht muss. Man verwendet dazu entweder den Koks des grossen B oder, falls man nur relativ richtige Zahlen zur Vergleichung Kohlensorten erfahren will, den bei später zu beschreibenden toriumsversuchen zur Ermittelung der vergasbaren Bestandth der Koksmenge (S. 142) zurückbleibenden Kokskuchen und zw

Anwendung der Will-Varrentrapp'schen oder der Kjeldahl'schen Methode. Bei letzterer verfährt man in der Weise, dass man zunächst mit gleichen Mengen Schwefelsäure und Quecksilberoxyd wie bei Kohle arbeitet, nach einstündigem Kochen portionsweise 1 g Quecksilberoxyd und darauf in kleinen Mengen 2 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat der heftig siedenden Flüssigkeit hinzusetzt. Häufiges Umschwenken des Kolbens ist nothwendig, damit die stets an der Glaswandung sich hinaufziehenden feinen Kokspartikel der Einwirkung der Agentien nicht entzogen bleiben. Der grösseren Menge angewandten Quecksilberoxyds entsprechend ist natürlich die doppelte Menge Schwefelnatriumlösung anzuwenden. Destillation und Titration werden in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt.

1 ccm $^{1}/_{20}$-Normalschwefelsäure entspricht 0,0007 g Stickstoff.

Schwefel. Bei der Vergasung der Steinkohle wird ein Theil des ıwefels in gasförmige Verbindungen — Schwefelwasserstoff, Schwefelılenstoff und organische Schwefelverbindungen — übergeführt, ein lerer Theil bleibt in dem Koks zurück. Je nach der Menge des ver:htigten Schwefels werden die Reinigungsapparate mehr oder weniger rk in Anspruch genommen, es ist daher eine Bestimmung des sammtschwefels der Steinkohle, sowie des nicht vergasbaren Koks zurückgebliebenen) erforderlich.

a) Gesammtschwefel. α) Methode von Eschka. Man mischt ra 1 g der möglichst fein gepulverten Kohle in einem Platintiegel rch Umrühren mit einem Glasstäbchen mit 1 g gebrannter Magnesia l 0,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat, erhitzt den schiefliegenden, unleckten Tiegel schwach über einer Weingeistflamme (die Anwendung er Gasflamme ist zu vermeiden, da das Gas selbst schwefelhaltig ist), dass nur die untere Hälfte desselben glüht. Während der $^{3}/_{4}$ bis Stunde dauernden Verbrennung rührt man zur Beschleunigung derben zuweilen mit einem Platindraht um; die bräunliche Masse lässt n erkalten, mischt, um eine vollständige Verbrennung und namentlich Umwandlung der schwefligsauren Salze in schwefelsaure zu bewirken, bis 1,0 g wasserfreies Ammoniumnitrat hinzu und erhitzt den gelossenen Tiegel während 5 bis 10 Minuten vorsichtig zum Glühen. e erkaltete, noch pulverförmige Masse wird unter nachfolgendem Ausllen des Tiegels mit heissem Wasser in ein Becherglas geschüttet, t ca. 150 bis 200 ccm Wasser übergossen und zum Kochen erhitzt. s Ungelöste wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. dem Filtrat setzt man Salzsäure in geringem Ueberschuss und fällt Schwefelsäure mit Baryumchlorid. 1 g $BaSO_4$ = 0,13744 g S.

Fresenius vermeidet die Behandlung mit Ammoniumnitrat und t die einmal geglühte Masse in bromhaltiger Salzsäure auf, filtrirt d fällt mit Baryumchlorid. Muck empfiehlt folgende Behandlung: n übergiesst die nur mit Magnesia und Natriumcarbonat geglühte

Masse mit heissem Wasser, setzt Bromwasser bis zur schwac Färbung hinzu, kocht, decantirt durch ein Filter, wäscht Wasser aus und fällt die Schwefelsäure in dem Filtrat, na mit Salzsäure angesäuert und sämmtliches Brom durch getrieben hat, auf gewöhnliche Weise.

Nach T. Nakamura [1]) wird die fein gepulverte Ko 3- bis 4 fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat gemischt un tiegel über einer Weingeistflamme anfangs sehr gelinde u zur beginnenden Rothgluth erhitzt. Die Erhitzung ist so z dass dabei weder Rauch noch riechende Gase entweichen u fortzusetzen, bis die Masse weiss, oder falls Eisen zugege braun geworden ist. Der Glührückstand wird in Wasser zweckmässig dann weiter, wie bei der Eschka'schen M Bromwasser und nachher mit Salzsäure behandelt.

Die anzuwendenden Reagentien sollen frei von Schwef anderenfalls müssen die Schwefelsäure darin in einer besond bestimmt, gewogene Mengen der Reagentien in Anwendung g die Schwefelsäure derselben von der Gesammtmenge abgezo

β) Methode Sauer. Ziemlich häufig wird nach der zw nauen, aber etwas umständlichen Methode von Sauer verfahre

Fig. 37.



In dem 60 bis 80 cm langen Glasrohre, welches in einem Ve ofen liegt, an dem vorderen Ende zu einer abwärts gebo ausgezogen und durch letztere mit der Brom-Salzsäure Vorlage *c* verbunden ist, befindet sich die Substanz in eine schiffchen bei *b*. Letztere Stelle wird, indem man zugleich von gereinigtem Sauerstoffgas durch das Verbrennungsrohr Glühen erhitzt. Bei der Untersuchung von Steinkohlen bri das Schiffchen *b* noch eine etwa 8 cm lange Schicht von welche durch zwei in dünnes Platinblech gehüllte lockere As begrenzt wird. Dieselbe bewirkt die vollständige Verbre

[1]) Chem. News 40, 237; Chem. Centralbl. 1880, S. 55. — Na thode wird besonders in England gearbeitet.

[2]) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 78.

estillirender theeriger Producte. Nachdem die Substanz verbrannt ist, eibt man die Flüssigkeit, welche sich etwa in dem vorderen Theile des ohres condensirt hat, durch gelindes Erhitzen nach der Vorlage *c* über nd verdrängt die im Rohre noch vorhandenen Verbrennungsproducte urch einen Luft- oder Sauerstoffstrom. Den vorderen, leer gebliebenen heil des Rohres spült man mit etwas Wasser aus, vereinigt diese lüssigkeit mit dem Inhalte der Vorlage *c* und fällt die erhaltene chwefelsäure mit Baryumchlorid. Aus der gefundenen Menge erfährt an den sog. schädlichen Schwefel mit Rücksicht auf die Verwendung er Steinkohle oder des Koks als Brennmaterial, während zur Feststellung es im Sinne der Gasfabrikation schädlichen Schwefels, welcher durch ine Reinigung des Rohgases entfernt werden muss, immer eine Bestimmung des Gesammtschwefels in dem auf die eine oder andere Weise us der Steinkohle erhaltenen Koks erforderlich ist. Die in dem Porcellanchiffchen zurückgebliebene Asche, welche zur Ermittelung des Aschengehaltes erst gewogen werden kann, enthält noch einen Theil les Gesammtschwefels in Form von Sulfaten. Dieselbe wird mit Salzsäure erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit nach dem Filtriren mit Baryumchlorid gefällt. Bei Gegenwart von viel Eisenoxyd wird dagegen lie Asche mit Kalium-Natrium-Carbonat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und dann erst mit Baryumchlorid zersetzt, weil sonst der Niederschlag von Baryumsulfat stark eisenhaltig ausfallen würde.

Beide Bestimmungen des Schwefels in den flüchtigen Verbrennungsproducten und in der Asche ergeben zusammen den Gesammtschwefelgehalt der Kohle.

Soll noch untersucht werden, wie viel Schwefel in der Kohle als Sulfat (grösstentheils Calciumsulfat) enthalten ist, so kocht man 10 g der fein gepulverten Substanz 24 Stunden lang mit einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat in Wasser, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt mit Baryumchlorid.

b) Nicht vergasbarer Schwefel. Zur Bestimmung des nicht vergasbaren Schwefels kann man entweder den Koks des grossen Betriebes oder, wie bei der Stickstoffbestimmung, die kleinen Kokskuchen, welche bei Vergasungsversuchen im Platintiegel erhalten werden (S. 142), verwenden; am besten verfährt man nach der Methode Eschka oder nach der Modification Nakamura. Bedingung ist, dass der Koks in sehr fein zerriebenem Zustande verwendet wird.

Gesammtaschenmenge. Man erhitzt in einem bedeckten Platintiegel oder in einer Platinschale 1 bis 3 g Kohle, welche man zweckmässig vorher bei 100 bis 110° trocknen kann, längere Zeit über einer kleinen Glasflamme. Hierdurch verliert die Kohle die Eigenschaft zu verkoken und eine zusammengebackene Masse zu bilden, welche sich sehr schwer vollkommen verbrennen lässt. Später erhitzt man bei Luft-

zutritt zum schwachen Rothglühen, bis in der bräunlich gefärbten Masse keine grösseren Partikel von Kohle mehr bemerkbar sind. Um von der Asche umhüllte kleine Kohlentheilchen zu verbrennen, übergiesst man (nach Muck) den erkalteten Rückstand mit Alkohol, brennt diesen ab und erhitzt den Tiegelinhalt von Neuem zum Glühen.

Nach Bedürfniss wird diese Operation noch ein oder mehrere Male wiederholt, bis das Gewicht des Tiegels constant geworden ist.

Häufig wird die Aschenbestimmung, besonders wenn viele solcher Proben gleichzeitig zu machen sind, in einer Muffel ausgeführt. Die Substanz wird in Platin- oder Porcellanschälchen in die Muffel gebracht, dieselbe langsam angewärmt und schliesslich zum Glühen erhitzt.

Die Aschenbestimmung im Koks wird durch Verbrennen desselben in der Muffel oder nach der Sauer'schen Methode im Sauerstoffstrom vorgenommen.

Vergasbare Bestandtheile und Koksausbeute nach Muck[1]). Man erhitzt 1 g fein gepulverte Kohle in einem Platintiegel von mindestens 3 cm Höhe und guter Oberflächenbeschaffenheit, welcher mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt ist und auf einem Dreieck von dünnem Platindraht steht. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Mündung eines Bunsenbrenners entfernt sein, mit welchem man eine Flamme von mindestens 18 cm Höhe erzielt. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis keine bemerkbare Menge brennbarer Gase mehr zwischen Tiegelrand und Deckel entweicht. Der Koksrückstand wird behufs Vergleichung verschiedener Kohlensorten auf aschenfreie Kohle berechnet und schwankt bei Gaskohlen im Allgemeinen zwischen 56 bis 70 Proc. Die Umrechnung geschieht nach der Formel:

$$C' = \frac{(C - A) \cdot 100}{100 - A},$$

worin C' die Koksausbeute der aschenfreien, C die der aschenhaltigen und A den Aschengehalt bedeutet.

Betrieb. Uebersicht. Die Untersuchung erstreckt sich 1) auf den Vergasungsprocess, d. h. auf den Ofenbetrieb, 2) auf die Reinigung des Rohgases in den einzelnen Reinigungsapparaten, 3) auf die angewendeten Reinigungsmaterialien und 4) auf die bei der Reinigung des Rohgases erhaltenen Nebenproducte.

Ofenbetrieb. Bei demselben ist es Aufgabe des Gastechnikers eine bestimmte, für die vorhandene Kohlensorte am besten geeignete Temperatur des Ofens inne zu halten unter möglichster Ausnutzung des Heizungsmaterials.

---

[1]) Steinkohlen-Chemie, Bonn 1881, S. 8 und 9.

Temperatur[1]). Die Temperatur wird meistens nach der Farbe s glühenden Ofenmaterials beurtheilt, da bequeme und sichere Messrrichtungen für die in jetziger Zeit angewandten sehr hohen Tempeturen nicht vorhanden sind. (Zur Bestimmung der Ofentemperatur nutzt man häufig Schmelzpunktsbeobachtungen der Legirungen von ıld und Platin.) Ohne Schwierigkeiten und zuverlässig kann dagegen messen werden die Temperatur der Rauchgase, d. h. der aus den Oefen ziehenden Verbrennungsproducte und, wo Generatoröfen in Gebrauch ıd, die Temperatur der in den Ofen strömenden Generator- oder Heizse und der vorgewärmten Verbrennungsluft. Ref. verwendet zu den mperaturmessungen im Allgemeinen das Weinhold'sche Calorieter[2]) als den am besten zu handhabenden und zuverlässigsten Apparat. benso kann man auch das von F. Fischer[3]) beschriebene Calorimeter brauchen, dasselbe hat jedoch die Unbequemlichkeit, dass das Wasser a Calorimetergefäss abgewogen werden muss, und dass es sich weniger icht stabil aufstellen lässt.

Das Siemens'sche elektrische Pyrometer[4]) muss, abgesehen n seinem sehr hohen Preise, sehr subtil gehandhabt werden und darf ht Temperaturen ausgesetzt werden, welche 1000° überschreiten, da sonst sehr leicht unbrauchbar wird.

Rohgas. Die chemische Controlle des Reinigungsprocesses erstreckt auf den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Ammoniak, hwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Theer.

Ammoniak weist man qualitativ nach, indem man das Gas über chtes rothes Lackmuspapier streichen lässt; quantitativ wird dasbe maassanalytisch mittelst Normalschwefelsäure bestimmt. Letztere rd je nach dem Orte der Untersuchung und der Menge des Ammoniaks Rohgase in verschiedener Concentration verwendet und zwar als $^1/_1$-, $^1/_{10}$- und $^1/_{20}$-Normallösung.

Als Indicatoren beim Titriren gebraucht man Fluoresceïn, Methylorange r Rosolsäure. Fluoresceïn eignet sich am besten für stark theerhaltige igkeiten. Der Farbenumschlag lässt sich bei Anwendung desselben am erkennen, wenn man die schwach gefärbte Lösung auf einen Bogen rzen Glanzpapiers stellt. Methylorange lässt sich nur bei schwach mit r verunreinigten Flüsigkeiten verwenden, ist aber dann empfindlicher als scein. Die Reaction beider Farbstoffe wird durch die Anwesenheit von ndioxyd und Schwefelwasserstoff nicht beeinträchtigt, so dass man die Absorption verwendete Flüssigkeit direct in der Kälte zurücktitriren kann. dem Methylorange löst man zum Gebrauche 1 g in einem Liter Wasser auf, gt von dieser Lösung zu je 100 ccm der zu titrirenden Flüssigkeit 4 Tropfen

[1]) S. a. Abschnitt Wärme.
[2]) S. Cap. Pyrometrische Bestimmungen, S. 69 ff.
[3]) F. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, Braunschweig 1880.
[4]) Dingler's Journ. 201, 41; 209, 419; 217, 291; 221, 468. Proceedings Roy. Soc. 1871, Nr. 21.

hinzu. Rosolsäure wird meistens beim Gebrauche von $^1/_{10}$- oder $^1/_{20}$-Normal-schwefelsäure verwendet, ist aber nicht ganz unempfindlich gegen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Tieftrunck's[1]) Apparat, Fig. 38, zeigt die gewöhnliche Anordnung. Die Absorptionsflüssigkeit ist zum grössten Theile in der vorderen Waschflasche enthalten, zum kleineren (5 ccm) in dem darauf mittelst Gummistopfen befestigten Waschaufsatze. Dieser besteht aus einem 5 mm weiten Glasrohre, dessen oberer ∩förmig gebogener Theil in ein weiteres Rohr von 26 mm Durchmesser so eingeschmolzen ist, dass die Austrittsstelle des abwärts gebogenen 6 cm langen Rohrtheils etwas vom Boden des Umhüllungsrohres entfernt ist. Letzteres trägt oben eine durch einen Pfropfen verschliessbare Tubulatur zum Einfüllen der Säure und ein seitliches Ansatzrohr zum Wegleiten des Gases.

Fig. 38.



(Statt dieses leicht zerbrechlichen Aufsatzes kann man auch mit de ersten eine zweite cylindrische Waschflasche von 2 cm Durchmesser u gleicher Höhe wie die erste verbinden.) Die darauf folgende Woulf sche Flasche ist zur Absorption des Schwefelwasserstoffs mit einer L sung von Bleiacetat gefüllt; in dem mit loser Watte gefüllten, 1 weiten und 10 cm langen U-Rohr wird der Theer zurückgehalten. St der Woulf'schen Flasche und des U-Rohres kann man auch die quemere Tieftrunk'sche Gaswaschflasche[2]) (Fig. 39) anwenden, we keinen Gummipfropfenverschluss hat. Sie besteht aus einer zweihals Woulf'schen Flasche *a*, welche wieder zum Theil mit Bleiacetatlö gefüllt wird. In den einen Hals derselben ist das Gaszuleitungsroh

[1]) Cl. Winkler, Industriegase, S. 75 u. 285.
[2]) Journal für Gasbeleuchtung 1878, S. 289.

hinter dem Gasmesser durch einen Aspirator oder eine Wasserluftpump bewirken. Man regulirt durch den Mikrometerhahn am Ausgange de Gasmessers die Geschwindigkeit des Gasstromes, so dass etwa 20 bi 30 Liter Gas in der Stunde die Apparate passiren. Die Menge der an zuwendenden Schwefelsäure beträgt hinter der Vorlage und den Conden satoren 30 bis 50 ccm Normalschwefelsäure, vor den Scrubbern 30 bi 50 ccm $^1/_2$-Normalsäure, hinter den Scrubbern und Vorreinigern 20 bi 30 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure. Die Menge der Säure ist im Allgemeinen so zu bemessen, dass noch 5 bis 10 ccm Säure nach Absorption des Ammoniak ungesättigt bleiben. Das zur Untersuchung zu verwendende Gasvolumen beträgt 25 bis 40 Liter. Es empfiehlt sich, die Apparate nicht zu wei entfernt von der Stelle anzubringen, wo das Gas entnommen wird, da in langen Leitungen Condensation von Dämpfen und daher Verringerung des Ammoniakgehaltes stattfinden kann; namentlich sind längere Eisen-rohrleitungen zu vermeiden. Will man die Wirksamkeit eines Apparates bestimmen, so ist anzurathen, dass man die Untersuchungen vor und hinter diesem Apparate gleichzeitig ausführt, weil die Zusammensetzung des Gases zu den verschiedenen Zeiten Veränderungen unterworfen ist.

Nach Beendigung der Absorption spült man den Inhalt des Wasch-aufsatzes oder des Absorptionscylinders in die erste Waschflasche und titrirt mit Normalalkali zurück. Sollte die Flüssigkeit derart stark mit Theer verunreinigt sein, dass die Farbenänderung dadurch verdeckt würde, so bringt man das Ganze in einen $^1/_4$-Literkolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um, filtrirt durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben, und titrirt 50 bis 100 ccm des Filtrats.

Behufs bequemer Vergleichung der bei den verschiedenen Betriebs-apparaten sich ergebenden Resultate berechnet man das gefundene Ammoniak in Grammen auf gereinigtes Gas (Strassengas), meisten auf 100 cbm von mittlerer Temperatur (10° C.), unter Berücksichtigung des Barometerstandes, der Temperatur des gemessenen Gases und de Minderdruckes, unter welchem es zur Messung gelangte. Die Tempe-ratur ist annähernd die der Luft in der Nähe des Gasmessers; de Minderdruck ist durch ein Quecksilbermanometer zu ermitteln, welche in die Verbindungsleitung zwischen Watterohr und Eingang des Gas-messers mittelst eines T-Rohres eingeschaltet ist. Zur Reduction de gemessenen Volumens dient die Formel:

$$V = V' \frac{(B - f')}{(760 - f)} \frac{(273 + t)}{(273 + t')},$$

in welcher bedeutet: V' das ursprüngliche Volumen, gemessen bei de Temperatur t'; f' die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur B den Barometerstand, vermindert um den am Ausgange des Gasmesser ermittelten Minderdruck in Millimetern; V das gesuchte Volum bei 760 mm Barometerstand und der Temperatur t; f die Tension des Wasserdampfe bei dieser Temperatur. Die Tension des Wasserdampfes ist aus de folgenden Tabelle ersichtlich:

nsion des Wasserdampfes in Millimetern Quecksilberdruck für Grade Celsius.

C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
,0	4,6	5,0	6,5	10,0	9,2	15,0	12,7	20,0	17,4	25,0	23,6
,5	4,8	5,5	6,8	10,5	9,5	15,5	13,1	20,5	17,9	25,5	24,3
,0	4,9	6,0	7,0	11,0	9,8	16,0	13,5	21,0	18,5	26,0	25,0
,5	5,1	6,5	7,2	11,5	10,1	16,5	14,0	21,5	19,1	26,5	25,7
,0	5,3	7,0	7,5	12,0	10,5	17,0	14,4	22,0	19,7	27,0	26,5
,5	5,5	7,5	7,8	12,5	10,8	17,5	14,9	22,5	20,3	27,5	27,3
,0	5,7	8,0	8,0	13,0	11,2	18,0	15,4	23,0	20,9	28,0	28,1
,5	5,9	8,5	8,3	13,5	11,5	18,5	15,8	23,5	21,5	28,5	28,9
,0	6,1	9,0	8,6	14,0	11,9	19,0	16,3	24,0	22,2	29,0	29,8
,5	6,3	9,5	8,9	14,5	12,3	19,5	16,9	24,5	22,9	29,5	30,7

Hat man bei der Untersuchung l Liter Gas und n ccm Säure ge-aucht, so beträgt der Gehalt an Ammoniak in 100 cbm Gas bei An-endung von

Normalschwefelsäure $\frac{n \cdot 1700}{l}$ g NH_3,

Halbnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 850}{l}$ " "

Zehntelnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 170}{l}$ " "

Zwanzigstelnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 85}{l}$ " "

Bei der Berechnung kann man häufig die Correctionen für Tempe-tur und Druck weglassen, ohne einen bedeutenden Fehler zu machen.

Zur Controlle der Scrubberthätigkeit hat Tieftrunk [1]) eine ethode beschrieben, welche weniger die absoluten Zahlen angiebt als e Grenzen, innerhalb welcher sich der Ammoniakgehalt des Gases inter den Scrubbern bei guter Thätigkeit derselben bewegt. Die ordnung der Apparate ist im Wesentlichen dieselbe, wie vorher be-hrieben. Man ersetzt nur die Waschflasche mit Aufsatz durch einen cm hohen und 2 cm weiten Absorptionscylinder, in den man 4 ccm it Rosolsäure schwach gefärbte $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure unter Zusatz n etwas Wasser bringt. An Stelle des Gasmessers wird ein Aspirator n 20 Liter Inhalt angewandt, welcher zur Regulirung des Wasser-

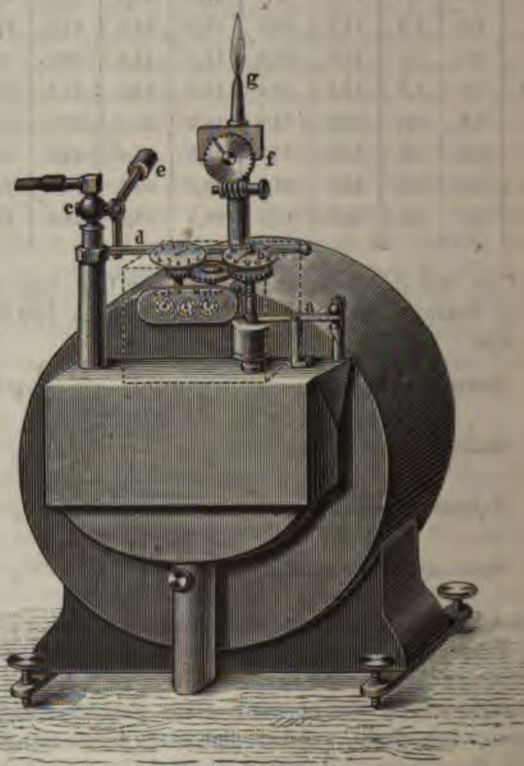
[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1878, S. 298.

abflusses mit einem Mikrometerhahn versehen ist. Die Durchg[…] geschwindigkeit des Gases beträgt 15 bis 20 Liter pro Stunde; die […] nöthige Stellung des Mikrometerhahnes ermittelt man durch einm[…] versuchsweise Einschaltung eines Experimentirgasmessers.

Statt des Aspirators kann man sich auch eines Gasmessers […] selbstthätiger Absperrvorrichtung bedienen, welcher so eingestellt […] dass nach einem Durchgange von 20 Liter die Absperrung eintritt.

Fig. 40 stellt einen solchen Gasmesser dar. Derselbe ist a[…] mit dem Cubikmeter anzeigenden Zählwerke der gewöhnlichen […]

Fig. 40.



messer noch mit zwei horizontalen Zifferblättern versehen, von d[…] das eine links $^1/_{10}$ Liter anzeigt und bis 10 Liter geht, während […] andere, *b*, eine bis 100 gehende Theilung für ganze Liter hat. D[…] Drücken auf den Knopf des rechts vorn liegenden Hebels *a* wird […] Verbindung des Zählwerkes mit der die Bewegung der Gasme[…] trommel übertragenden Welle unterbrochen, und man kann dann d[…] Drehen an dem Knopfe, welcher sich auf der Achse des Zeigers auf […] Zifferblatte *b* befindet, auf 0 oder eine andere Zahl einstellen.

Ebenso kann man die horizontale Schiene *d*, welche quer durch das ler Zeichnung fortgelassene und nur punktirt angedeutete Gehäuse Zählwerkes geht, zurückschieben und dadurch den Winkelhebel *e*, :her mit dem Eingangshahn verbunden ist, in der gezeichneten Lage balten. Auf dem unter *b* befindlichen Rade sitzt ein Stift, welcher ine Nase der Schiene *d* eingreift, letztere mitnimmt und verschiebt, wie der Zeiger von *b* die Zahl 100 erreicht. Dadurch wird die etirung des Winkelhebels aufgehoben, derselbe dreht sich in Folge an dem einen Schenkel angebrachten Belastungsgewichtes und iesst den Eingangshahn *c*.

Will man einen solchen Gasmesser zur Untersuchung auf Ammoniak enden, so stellt man den Zeiger von *b* auf 80 ein, so dass also die perrung nach einem Gasdurchgange von 20 Liter eintritt und regulirt Mikrometerhahn *f* so, dass in der Minute ca. 0,3 Liter Gas passiren. d die Untersuchung in einem Raume ausgeführt, wo die Gefahr einer aigen, durch (aus undichten Stellen der Betriebsapparate oder anderer anlassung) ausströmendes Gas herbeigeführten, Explosion nicht vor- t und steht ferner das zu untersuchende Gas unter grösserem als osphärischem Drucke, so kann man sich die Regulirung der Durch- gsgeschwindigkeit des Gases erleichtern, indem man auf den Aus- gshahn *f* einen Einlochbrenner *g* schraubt, und ein- für allemal die mmenhöhe des ausströmenden, angezündeten Gases ausprobirt. Steht Gas unter Minderdruck, so muss es durch einen mit *f* verbundenen ger abgesaugt werden.

Die Schwefelsäure in dem Absorptionscylinder wird rosenroth gefärbt den, wenn in 100 cbm Gas mehr als 34 g Ammoniak enthalten sind, n bei der Sättigung von 4 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure sind in 20 Liter Gas 068 g, also in 100 cbm 0,0068 $\times$ 5000 $=$ 34 g Ammoniak vorhanden. die Säure nicht gefärbt worden, so kann man von Neuem 20 Liter chleiten; bei eintretender Färbung sind 17 bis 34 g Ammoniak im se vorhanden u. s. w.

Diese Methode hat den Vorzug, dass man die Apparate nach ihrer stellung ohne Beaufsichtigung lassen kann, da ja nach dem Durch- nge von 20 Liter Gas entweder der Aspirator aufhört zu saugen, falls Gas unter geringerem als atmosphärischem Drucke steht, oder die bstthätige Absperrung des Gasmessers eintritt, sowohl bei geringerem e grösserem als atmosphärischem Drucke des Gases.

Knublauch's Methode. Knublauch[1]) hat die Methode derartig dificirt, dass der Ammoniakgehalt nicht nur innerhalb gewisser Grenzen gend, sondern durch eine bestimmte Zahl ausgedrückt gefunden wird. rselbe verwendet ebenfalls einen Aspirator von 20 Liter Inhalt, giebt sem aber eine Theilung in Liter, welche auf einem seitlich angebrachten asserstandsrohre sich befindet. Der Aspirator mündet unten in ein

[1]) Journ. f. Gasbel. 1881, S. 153.

Ablaufrohr mit einfachem Hahn zum Reguliren des Wasserabfluss trägt oben einen Tubus, welcher durch einen einfach durchbohrten G stopfen mit Glasrohr geschlossen wird. Das Glasrohr endigt dicht dem Stopfen und wird durch einen Gummischlauch mit dem Able rohre einer kleinen Absorptionsflasche verbunden, welche 25 cc Rosolsäure gefärbte Schwefelsäure von bestimmter Concentration e Man gebraucht zwei verschieden starke Säuren je nach dem Orte der suchung und lässt so lange das Wasser aus dem vorher bis zur Nul gefüllten Aspirator abfliessen, und zwar mit einer Geschwindigke 1 Liter in 3 Minuten, bis die Säure durch das Ammoniak des gesättigt ist. Der Sättigungspunkt wird durch den Farbenwech Absorptionsflüssigkeit in Roth erkannt. Das Volumen des gebra Gases lässt sich an dem Wasserstandsglase des Aspirators ablesen stärkere Säure, welche man bei den Condensatoren und vor den Scr gebraucht, wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm Normalscl säure auf 4,25 Liter. Eine einfache Ueberlegung ergiebt, dass si Ammoniakgehalt von 100 cbm Gas dann nach der Formel $\frac{1000}{V} =$ berechnen lässt, wenn V die Anzahl Liter des zur Probe gebra Gases bezeichnet. Die zweite, schwächere Säure, welche hint Scrubbern verwendet wird, stellt man aus der oben erwähnten stä Säure dar durch Verdünnen derselben auf das hundertfache Vc z. B. von 50 ccm auf 5 Liter. Die Formel zur Berechnung des niaks ist dann $\frac{10}{V} = \text{g } NH_3$.

Sollte die Säure schon nach einem geringen Gasverbrauche 3 bis 4 Liter, gefärbt werden, so wendet man zur Erhöhung d nauigkeit der Bestimmung statt 25 ccm 50 ccm Säure an; die F zur Berechnung sind $\frac{2000}{V}$ resp. $\frac{20}{V} = \text{g } NH_3$. Genügen 20 Lit nicht, um die Farbenreaction hervorzurufen, so füllt man den As von Neuem und saugt noch mehr Gas ab. Vor Beginn des Ve entfernt man zweckmässig das, in den von den Betriebsapparat Absorptionsflasche führenden Leitungen befindliche, Gas mittel Aspirators.

Knublauch führt das Gas aus der Absorptionsflasche mit Sch säure direct in den Aspirator über, ohne vorher das Schwefelwass gas zu absorbiren, misst also das Volumen desselben mit. Abg davon, dass ein Theil des Schwefelwasserstoffs von dem Was Aspirator absorbirt wird, ist die zweckmässige Vergleichung in der Wirksamkeit der verschiedenen Betriebsapparate hierdurch ni leichtert. Es ist daher zu empfehlen, auch in diesem Falle den Sch wasserstoff vorher durch Bleiacetatlösung zu absorbiren. Das Knublauch vor dem Absorptionsgefäss einzuschaltende, mit Watt Glaswolle gefüllte Röhrchen, zur Zurückhaltung fester Theerth

nd, bleibt am besten fort, damit die sich ebenfalls abscheidenden ertheilchen nicht absorbirend auf das Ammoniak wirken können. auch der Farbenwechsel der Absorptionsflüssigkeit von Gelb in nicht so plötzlich und prägnant wie angegeben ist, die gefundenen Zahlen also nicht ganz genau sind, so genügen dieselben doch in vielen Fällen dem praktischen Bedürfnisse des Gasfachmannes. Die Methode von Knublauch verlangt aber im Gegensatze zu der vorher beschriebenen von Tieftrunk, wenn sie auch genauere Resultate wie diese giebt, eine fortwährende Ueberwachung und Zuverlässigkeit des Ueberwachenden.

Fig. 41.



Kohlendioxyd. Dasselbe wird qualitativ nachgewiesen, indem man das Gas durch ammoniakalische Calciumchloridlösung leitet. Eine Trübung oder ein Niederschlag von Calciumcarbonat beweist die Gegenwart von Kohlendioxyd. Die quantitative Bestimmung wird am leichtesten und schnellsten volumetrisch ausgeführt.

Rüdorff's[1]) Apparat. Eine dreihalsige Flasche *g* trägt (Fig. 41) vermittelst eingeschliffener durchbohrter Stöpsel in der Mitte die in $^1/_{10}$ ccm getheilte Hahnbürette *P*, an der einen Seite das Manometer *M* mit dem eghahn *t*, an der anderen Seite oben den Hahn *s* mit rechtwinkelig enem Glasrohr und unten ein fast bis zum Boden der Flasche

Journal für Gasbeleuchtung 1865, Nr. 8; Dingler's polyt. Journ. 178, er. d. d. chem. Gesellsch. 1880, S. 150; Anleitung zur Untersuchung der iegase von Cl. Winkler, 2. Bd., S. 116.

reichendes Rohr. Vermittelst des Dreiweghahnes *t* können sowohl Flasche *g* wie das Manometer mit der äusseren Luft, und ferner Gefä mit dem Manometer *M* in Verbindung gesetzt werden. Letztere mit einer leicht beweglichen Flüssigkeit, Wasser oder Schwefels vom specif. Gew. 1,300 gefüllt. Der Inhalt der Flasche *g* beträgt gefähr 1 Liter; derselbe wird durch Auswägen mit Wasser von beka Temperatur bestimmt. Um den Einfluss der Temperaturschwanku der äusseren Luft zu vermeiden, setzt man *g* in ein Gefäss mit W von der Temperatur des Untersuchungsraumes. Durch eine pass an dem oberen umgelegten Rande des Kühlgefässes befestigte Kla wird es darin niedergedrückt und unbeweglich festgehalten. Zur führung des Versuches leitet man (wenn nöthig unter Anwendung Aspirators) bis zum vollständigen Verdrängen der Luft Leuchtgas den Apparat, wozu etwa das sechsfache Volumen desselben erford ist. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases ist vorher durch Bleia Kupfersulfat- oder Silbernitratlösung zu entfernen.

Auch können feste Reagentien (Kupfervitriolbimsstein, d Bereitung weiter unten beschrieben wird, oder Eisenoxydhydrat zur Auflockerung mit etwas Sägemehl versetzt ist) zur Absorptio Schwefelwasserstoffs dienen; doch ist in diesem Falle das Ammonia Gases vorher durch syrupdicke Phosphorsäure, welche von Bims stücken aufgesaugt ist, zu entfernen. Man schliesst diese Reagenti U-Röhren von passender Grösse ein. — Ist die Luft vollständig a Flasche *g* verdrängt, so schliesst man zuerst den Ableitungshahn hierauf den Zuleitungshahn *s*. Nach ungefähr 3 Minuten hat da die Temperatur der Umgebung angenommen; man stellt durch m tanes Oeffnen des Hahnes *s* in dem Gefässe *g* den Druck der Atmos her, was nach entsprechender Stellung des Hahnes *t* durch den hohen Flüssigkeitsstand in beiden Schenkeln des Manometers ang wird. Lässt man nun vorsichtig tropfenweise aus der Bürette *P* lauge von 1,205 spec. Gew. einfliessen, so zeigt das Manometer Ueberdruck an, welcher sich jedoch bald in Folge der Absorptio Kohlendioxyds in Unterdruck verwandelt. Man fährt mit dem Einl der Kalilauge so lange fort, bis die Flüssigkeit in beiden Manom schenkeln wieder gleich hoch steht und dieser Stand nach ei Warten erhalten bleibt. In der Flasche *g* ist dann das absorbirte Ko dioxyd durch ein gleich grosses, an der Bürette direct ablesbares men Kalilauge ersetzt worden; der Procentgehalt des Gases an Ko dioxyd kann hierauf unter Berücksichtigung des Inhaltes von *g* berechnet werden.

Winkler's Apparat. Bequemer und schneller, wenn auch ganz, so doch noch hinreichend genau, lässt sich die Bestimmun Kohlendioxyds mit Hülfe des von Cl. Winkler[1]) modificirten (

[1]) Technische Gasanalyse von Cl. Winkler, S. 57.

gebracht hat, schliesst man den unteren Hahn und nimmt dann er Ablesung vor.

Schwefelwasserstoff. Um diesen qualitativ nachzuw lässt man das Gas durch eine Lösung von Bleiacetat oder über ei dieser Lösung getränktes Papier strömen. Eine braune oder sch Färbung beweist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Da die in den Betriebsräumen selten von Schwefelwasserstoff frei ist, so em es sich, das Bleiacetatpapier in ein, an einem Ende zu einer Spitz gezogenes, Glasröhrchen zu bringen und letzteres durch einen Gu schlauch mit dem Ausströmungshahn zu verbinden.

Behufs quantitativer Bestimmung auf gewichtsanalytischem saugt man das Gas vermittelst eines Aspirators oder einer Wassers pumpe durch eine Lösung von Silbernitrat in verdünntem Amm Die Lösung ist in zwei Waschflaschen vertheilt und der Gasstrom reguliren, dass in der zweiten Flasche nur sehr wenig Schwefel ausgeschieden wird. Sehr theerreiches Gas leitet man vorher dur mit loser Watte gefülltes Rohr. Nachdem das Gas durch angesä Wasser von Ammoniakdämpfen befreit ist, wird es mittelst eines E mentirgasmessers gemessen. Der in der Silberlösung gebildete Silbersulfid und geringen Mengen Acetylensilber bestehende Nieder wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung des Ace silbers auf dem Filter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure überg Unter Entweichen von Acetylen verwandelt sich das Acetylensil Silberchlorid, welches durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit gelös ausgewaschen wird. Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure mus sichtig und unter Bedeckung des Trichters mit einem Uhrglas schehen, damit man durch Spritzen keine Verluste erleide. Der mehr aus reinem Silbersulfid bestehende Niederschlag wird in Rose'schen Tiegel zuerst an der Luft und dann im Wasserstoffs geglüht. Von dem erhaltenen metallischen Silber entspricht:

$$1\,\mathrm{g}\ Ag = 0{,}1578\,\mathrm{g}\ H_2S.$$

Maassanalytisch wird der Schwefelwasserstoff mit ammoni scher Zinklösung bestimmt. Letztere ist $^1/_{10}$ normal und wir reitet, indem man 3,244 g Zink in Schwefelsäure löst, mit Amm versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder vollst gelöst ist und zu 1 Liter auffüllt. Durch ein bestimmtes Volumen Lösung wird das zu untersuchende Gas geleitet und der Uebers des Zinks mit Natriumsulfid zurücktitrirt. Die Natriumsulfidlö wird hergestellt durch Lösen von käuflichem krystallisirtem Nat sulfhydrat in Wasser und Hinzufügen von Natronlauge, oder nac von Mohr[1]) angegebenen Vorschrift durch Einleiten von Sch wasserstoffgas in kohlensäurefreie Natronlauge von 1,094 specif.

---

[1]) Mohr, Titrirmethode, 4. Aufl., S. 446.

zur Sättigung, Hinzufügen von so viel Natronlauge, dass der Geruch ı Schwefelwasserstoff eben verschwindet und Verdünnen zum vieren Volumen. Die Lösung wird in kleinen, vollständig gefüllten, mit kstopfen geschlossenen Gläsern aufbewahrt, welche man umgekehrt tellt. Beim Gebrauche verdünnt man dieselbe soweit, dass sie mit Zinklösung ungefähr gleichwerthig ist. Ihr Titer ist häufig festzuen, da sie sich nicht unverändert erhält, sondern sich allmälig dirt. Als Indicator für die beendigte Abscheidung des Zinks bedient ı sich am besten des Kobaltpapieres, welches man durch Tränken schwedischem Filtrirpapier mit einer Auflösung von 0,350 g Kobaltrür in 100 ccm Wasser erhält. Ein Tropfen einer schwefelwasserhaltigen Lösung erzeugt auf diesem Papier einen scharf begrenzten sen bis schwarzen Ring. — Zur Feststellung des Titers der Natriumidlösung bringt man ein bestimmtes Volumen der Zinklösung in ein herglas und setzt unter Umrühren so lange je 2 ccm Natriumsulfid m, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, welchen man mit einem Glase aus dem Becherglase genommen hat, auf dem Kobaltpapier einen warzen Ring erzeugt. Zu einer zweiten Probe setzt man direct die in gebrauchte, um 2 ccm verminderte, Menge der Sulfidlösung und hrt durch weiteren, einzehntelcentimeterweisen Zusatz den genaueren alt.

Um die Schwefelwasserstoffbestimmung auszuführen, gt man in zwei mit einander verbundene Waschflaschen je 100 ccm klösung und leitet das zu untersuchende Gas mit einer solchen Gewindigkeit hindurch, dass in der zweiten Flasche nur ein geringer derschlag erzeugt wird. Hierauf befreit man dasselbe durch angeartes Wasser von Ammoniak, durch Watte von Theer und misst es einem Gasmesser. Hat man 20 bis 30 Liter Gas durchgeleitet, so lt man die gesammte Zinklösung nebst dem Niederschlage in einen)ccm-Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt ch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. In 100 ccm ı Filtrats bestimmt man, wie oben beschrieben, annäherungsweise l dann in weiteren 100 ccm genau den Ueberschuss des angewendeten lu. Durch Multiplication mit 3 erhält man die Menge der zur Binlg des Schwefelwasserstoffs gebrauchten Zinklösung, von welcher m = 0,0017 g H_2S entspricht.

Hat man die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs selten vorzuhen und will man daher die Anwendung des leicht veränderlichen iumsulfids vermeiden, so kann man auch so verfahren, dass man Schwefelwasserstoff durch eine stark concentrirte Kali- oder Natronig absorbirt, den Theer in einem Watterohr zurückhält und das Gas durch eine essigsaure Lösung von Bleiacetat leitet, welche anzeigt, immtlicher Schwefelwasserstoff absorbirt ist und die mitgeführten oniakdämpfe aufnimmt. Bei Anwendung von je 100 ccm Kalilauge vei Waschflaschen darf die Geschwindigkeit des Gasstromes höch-

stens 10 Liter in der Stunde betragen. Nach dem Gebrauche
20 Liter Gas spült man die alkalische Flüssigkeit in einen 300
Kolben, füllt bis zur Marke auf und verfährt mit 100 ccm der Flüssi
ähnlich wie oben, aber mit dem Unterschiede, dass man jetzt so l
$^1/_{10}$-Normalzinklösung zusetzt, bis sich kein schwarzer Ring mehr
dem Kobaltpapier zeigt. Die erstgenannte Modification des Verfal
giebt jedoch sicherere Resultate wie die letztere und erfordert we
Vorsicht.

Auch der Rüdorff'sche und Winkler'sche Apparat zur Be
mung des Kohlendioxyds lassen sich zur volumetrischen Ermittelun
Schwefelwasserstoffs verwenden, wenn man in einem gemessenen
men des von Theer und Ammoniak befreiten Gases Schwefelwasse
und Kohlendioxyd bestimmt, ein zweites Volumen des Gases auch
von Schwefelwasserstoff befreit und seinen Gehalt an Kohlendioxy
mittelt.

Hat man in dem ersten Falle *a* Volumprocente $H_2S + CO_2$
im zweiten *b* Volumprocente CO_2 gefunden, so enthalten 100 Volu
des Gases $a - \frac{(100 - a)b}{100 - b}$ Volumprocent H_2S. Behufs beque
Vergleichung der Resultate verschiedener Untersuchungen kann
die Zahlen auch auf 100 Volumina Gas beziehen, welche von Schw
wasserstoff und Kohlendioxyd frei sind. Auf 100 Volumina reine
würden dann kommen:

$$\frac{b\,.\,100}{100 - b}\ \text{Vol. } CO_2 \text{ und } \frac{a\,.\,100}{100 - a} - \frac{b\,.\,100}{100 - b}\ \text{Vol. } H_2S.$$

Schwefelwasserstoff und *Kohlendioxyd*. Beide Gase l
sich gleichzeitig gewichtsanalytisch durch Zunahme gewogener Ab
tionsröhren nach einem von R. Fresenius[1]) angegebenen, hauptsä
bei Analyse der rohen Soda angewendeten Verfahren ermitteln.

Zur A[illegible]tion des Schwefelwasserstoffs wird Ku
vitriol[illegible] verwendet, welchen man in der Weise dar
[illegible] kleinen Porcellanschale 60 g Bimsstein in e
[illegible] einer heissen concentrirten Lösung von 3
[illegible] übergiesst, die Masse unter stetem Umrühren
[illegible] und die Schale nebst Inhalt während einiger St
[illegible] bade, bei einer Temperatur zwischen 150
[illegible] Präparates vermögen etwa 0,2 g H_2S

[illegible][2]) verwendet statt des Kupfervitriolbims
[illegible] Derselbe mischt unter starkem Umrühre
[illegible] zweibasischem Natriumorthophosphat in 4,5

[illegible] Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 505; Bd. II, S. 3
[illegible] Gas Ligthing 1885, p. 1061.

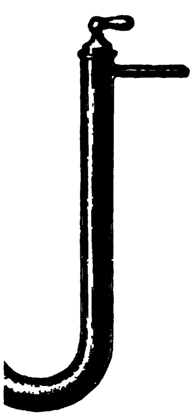
ınd von 1130 g Kupfervitriol in 7 Liter Wasser mit einander, entstehenden hellblauen Niederschlag von Kupferphosphat abäscht ihn durch Decantiren aus, trocknet ihn im Wasserbade ;t ihn dann durch Zerkleinern in geeignete Form.

sehr wirksames Absorptionsmittel erhält man auch, wenn man lvertes, von Chloriden und Nitraten freies Mangansuperoxyd l syrupdicker Phosphorsäure verreibt, dass eine schwach feuchte ısse entsteht.

Absorption des Kohlendioxyds geschieht durch grob- Natronkalk. Wright empfiehlt, denselben vor der Verwenırend 12 bis 18 Stunden dem Einflusse einer mit Feuchtigttigten Luft auszusetzen, um seine Absorptionsfähigkeit zu

Gebrauche bringt man die erwähnten Reagentien in U-Röhren, n besten mit Hahnstopfenverschluss [1]), deren Einrichtung aus nebenstehender Fig. 43 hervorgeht, versehen sind. Die Reihenfolge der U-Röhren je nach ihrer Füllung ist folgende: 1) lose Watte, um die Theer- und Wasserbläschen zurückzuhalten; 2) Bimssteinstückchen, welche mit syrupdicker Phosphorsäure getränkt sind, behufs Absorption des Ammoniaks; 3) Calciumchlorid, welches einige Stunden lang im Sand- oder Luftbade bei etwa 200° getrocknet ist und zur Trocknung des Gases dient; dasselbe darf nicht alkalisch reagiren und also kein Kohlendioxyd zurückhalten; 4) Kupfervitriolbimsstein; 5) Calciumchlorid zur Aufnahme der etwa aus 4) entweichenden Wasserdämpfe; 6) Natronkalk zur Aufnahme von Kohlendioxyd, deren Fortschreiten hre sich leicht aus der Erwärmung desselben beurtheilen lässt; nchlorid behufs Absorption der aus 6) kommenden Wasserпd 8) Calciumchlorid zum Schutze von 7) gegen Feuchtigkeit, ıs dem nachfolgenden, zum Messen des verwendeten Gasdienenden Experimentirgasmesser eindringen könnte. Die Röhren, besonders von 4) und 6), ist nach dem zu erwarhalt des Gases an Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd und anzuwendenden Gasvolumen zu bemessen. In der Regel geıren von 15 bis 20 cm Höhe; nöthigenfalls muss man je zwei it derselben Füllung anwenden. Die Gewichtsdifferenz von ır und nach dem Versuche ergiebt den Gehalt an Schwefel-, diejenige von 6 + 7 die Menge des Kohlendioxyds.

Fig. 43.



[1]) Iuencke, Chemikerzeitung 1883, Nr. 20.

Ein Uebelstand dieser Methode besteht darin, dass die
Absorptionsmittel auf ihrer Oberfläche Kohlenwasserstoffe ver
Diesen Fehler kann man dadurch vermeiden, dass man entwe
Anstellung des Versuches längere Zeit gereinigtes, von Schwefel
stoff und Kohlendioxyd freies, Gas durch die Röhren leitet,
Gewicht derselben constant geworden ist und sie dann mit Gas
wägt; oder dass man nach Beendigung des Versuches eine Ze
trockene Luft durch die Absorptionsapparate saugt, um die
sirten Dämpfe wieder zu entfernen. Ein geringerer Fehler
ferner durch das vom Natronkalk absorbirte Cyan, dessen Besti
in der Weise geschehen kann, dass man eine gemessene, von Am
befreite, Quantität Gas durch ein Rohr mit Natronkalk ströme
das absorbirte Cyan durch nachheriges Erhitzen des Natronk
einem Verbrennungsrohre in Ammoniak überführt und letzteres
titrirter Säure bestimmt.

Theer. Zum qualitativen Nachweis desselben lässt
Gas gegen ein in etwa 2 cm Entfernung von der Ausströmung
gehaltenes Blatt weisses Papier strömen, auf welchem sich bei A
heit von Theer binnen kurzer Zeit ein brauner bis schwarzer Fle

Fig. 44.



Zur quantitativen Bestimmung ist von Tieftrunk[1]) eine
angegeben worden. Der Glascylinder *a* (Fig. 44) hat eine
fassung, mit welcher der aufgeschliffene und mit etwas Talg
Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* oder durch ein übergestreiftes
band luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur Untersuchung der Industriegas
Seite 51.

ttelst eines kurzen Stückes Gummischlauch das fast bis zum ı des Gefässes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose auf- ɔbene Glocken aus Messingblech, welche mit mehreren, 5 mm von ler entfernten, Reihen von Durchbohrungen von 1,5 mm Weite ver- sind. Beim Gebrauche wird das Gefäss *a* so weit mit Alkohol) bis 35° Tralles gefüllt, dass die Glocken vollständig bedeckt sind. Durchdringen des Gases durch die einzelnen Durchbohrungen wird ıeer mechanisch zurückgehalten; die letzten kleinen Reste des- werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. rauf folgende tubulirte Flasche enthält unten eine Schicht *o* von ser, darüber eine Scheibe Filtrirpapier und darauf ruhend ıngsmasse, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff des zu .chenden Gases aufnimmt. Vor dem Gebrauche muss man 10 Mi- lang Gas durch die Flasche strömen lassen, um die Oberflächen- ng und Condensationswirkung zu erschöpfen. Von *p* führt ein ;chlauch zu einem Gasmesser und einer dahinter befindlichen strahlpumpe, welche das Ansaugen des Gases bewirkt.

r Apparat wird direct an der Entnahmestelle des Gases ange- oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben durch ein ge- ;, nach dem Apparate zu geneigtes Glasrohr verbunden, welches endigung des Versuches wieder gewogen wird. Je nach dem r Entnahme ist die Geschwindigkeit und das Quantum des Gases den zu wählen. Vor den Condensatoren lässt man 250 Liter ; einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 Liter in der Stunde, vor :h den Scrubbern 500 Liter mit einer Geschwindigkeit von 50 Liter den Apparat durchströmen.

ch Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit :ken durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 35° Tr. so weit ;lich von dem anhaftenden Theer, um denselben dem im Gefässe *a* :hen hinzuzufügen, lässt 12 Stunden absitzen und filtrirt dann trockenes gewogenes Filter unter Zuhülfenahme der Luftpumpe. e wird abgestellt, sobald man nach dem Durchlaufen der über- en Flüssigkeit den Theer selbst auf das Filter bringt. Die alko- ; Flüssigkeit lässt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst n eine tarirte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden n Exsiccator und wägt darauf.

e in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt worden Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat lässt man in eine Glasschale tropfen und verdunstet dasselbe bei gewöhnlicher ·atur. Das Gewicht des zurückbleibenden Theers wird, ohne ·inge Menge der beim Verdunsten mitverflüchtigten Dämpfe zu ıichtigen, zu dem vorhin gefundenen hinzugefügt. Da in der ; *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Theer haften bleibt, ·t man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene ; so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden

ist und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates. Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Resultate sind zweckmässig in Kilogrammen pro 1000 cbm Gas anzugeben.

Frische Reinigungsmasse. *Uebersicht.* Zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff benutzt man in Deutschland fast ausschliesslich Eisenoxydhydrat in Form von Raseneisenerz, welches man behufs Auflockerung mit Sägespänen versetzt. Die Güte des Reinigungsmaterials, des Eisenerzes hängt ab von seinem grösseren oder geringeren Gehalte an Eisenoxydhydrat und von seiner physikalischen Beschaffenheit. Ein lockeres, sehr poröses Erz eignet sich wegen der grösseren Oberfläche, welche es dem Gase darbietet, besser als ein festes und dichtes, welches der Zerkleinerung bedarf. In der Regel enthalten recht lockere Rasenerze viel organische Substanz in Form von Pflanzenresten. Für die chemische Analyse kommt hauptsächlich in Betracht die Bestimmung der Feuchtigkeit, des Hydratwassers, der organischen Substanz, des Eisenoxyd- und des Eisenoxydulgehaltes.

Feuchtigkeit. Man trocknet 30 bis 50 g des sorgfältig gezogenen Durchschnittsmusters in einem grösseren Porcellantiegel in einem durch Wasserdampf geheizten Trockenschranke, oder in einem Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewichte und bestimmt die Gewichtsabnahme.

Um für die ferneren Bestimmungen eine gute Durchschnittsprobe zu haben, trocknet man eine grössere Quantität von 200 bis 300 g so weit, dass sich das Erz gut zerreiben lässt, siebt durch ein grobes Sieb die gröbsten Theile ab, zerkleinert diese besonders und vereinigt sie mit dem Durchgesiebten. Von der gut gemischten Masse nimmt man eine kleinere Probe, zerreibt dieselbe in einem Achatmörser, benutzt 2 bis 3 g zur Bestimmung der noch vorhandenen Feuchtigkeit in vorher beschriebener Weise und bringt die gefundene Feuchtigkeit bei den zu den folgenden Bestimmungen abzuwägenden Mengen in Anrechnung.

Hydratwasser und organische Substanz. a) Ermittelung aus dem Glühverlust. 2 bis 3 g des feinen Pulvers erhitzt man in einem Platintiegel über einem Bunsenbrenner zuerst gelinde, später stärker. (Die letzten Reste der organischen Substanz lassen sich häufig, namentlich bei stark mit Pflanzenresten durchsetzten Erzen, nur schwer verbrennen.) Man lässt den Tiegel erkalten, befeuchtet den Inhalt desselben vorsichtig mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder einer reinen Ammoniumnitratlösung, verdunstet auf dem Wasserbade bis zur Trockne und erhitzt den geschlossenen Tiegel zuerst sehr gelinde, später stärker bis zum Glühen. Dieses Verfahren ist zu wiederholen, bis der Tiegel ein constantes Gewicht zeigt. Enthält das Erz Calciumcarbonat, so

ıtet man nach Zerstörung der organischen Substanz und Ausıg des Hydratwassers den Tiegelinhalt mit einigen Tropfen ıiumcarbonatlösung, trocknet vorsichtig im Luft- oder Wassernd erhitzt sehr schwach über der Flamme bis zur Verflüchtigung ımoniaksalze.

u berücksichtigen ist, dass das Eisenoxydul des Erzes durch das ı in Oxyd übergeführt wird. Man berechnet daher das später zu ılnde Oxydul auf Oxyd und addirt die Differenz beider Zahlen zu orhin erhaltenen Resultate.

) Ermittelung aus der Elementaranalyse. Da die organische ınz meistens humusartiger Natur ist, so lässt sich die Menge der annäherd feststellen, indem man das Erz der Elementaranalyse virft und nach Fr. Schulze [1]) für 58 Theile gefundenen Kohlen.00 Thle. Humussubstanz berechnet. Von dem gefundenen Kohlennuss, wenn die angewandte Methode der Elementaranalyse dieses .ert, der in etwa vorhandenen Carbonaten enthaltene in Abzug cht werden. Zur Bestimmung der letzteren eignet sich die von enius modificirte Kolbe'sche Methode [2]): Man behandelt das ıem, mit durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenen, Kolben l50 bis 200 ccm Inhalt unter etwas Wasser befindliche Erz mit .nnter Chlorwasserstoffsäure, welche durch ein bis auf den Boden .olbens reichendes Rohr mit Trichteraufsatz eingeführt wird, erhitzt ıch zum Sieden, leitet die kohlendioxydhaltigen Dämpfe durch ein winkelig umgebogenes Rohr mit Kugelerweiterung in ein U-Rohr, ıes in seiner Biegung etwas Calciumchlorid enthält, darauf durch Reihe von U-Röhren, welche dieselbe Füllung haben wie die auf 6 u. 157 beschriebenen zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs des Kohlendioxyds (mit Fortlassung des Phosphorsäure enthalten-Rohres) und verdrängt die letzten Reste des Kohlendioxyds durch urchsaugen von gereinigter Luft. Die Gewichtszunahme des Natron-ohres und des darauf folgenden Calciumchloridrohres ergiebt den lt an Kohlendioxyd.

c) Prüfung auf Humussäure nach Fresenius [3]). Eine grössere ge des Erzes wird mit reiner Kalilauge gekocht, bis es sich in eine ige Masse verwandelt hat; man filtrirt, säuert das Filtrat mit Essig: an, fügt Ammoniak hinzu und filtrirt den entstehenden Niederg von Kieselsäure und Thonerde nach 12 Stunden ab, säuert das ıt mit Essigsäure an und setzt neutrales Kupferacetat hinzu. Der entstehende bräunliche Niederschlag von quellsatzsaurem Kupfer abfiltrirt und enthält nach dem Trocknen bei 140° 42,8 Proc. eroxyd. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird mit Ammonium-

---

[1]) Fr. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 47, 241.
[2]) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. I, S. 449.
[3]) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. II, S. 220.

besser ist dieselbe. Ein hoher Gehalt an Schwefel, Cyanverbindun Eisens und Ammoniumsalzen und in Folge dessen niedriger an Eis erschwert die Regenerirungsthätigkeit und die Absorptionsfähig Schwefelwasserstoff, erhöht die Häufigkeit und Grösse der Regener arbeit und lässt zu einem gewissen Zeitpunkte den Ersatz de Masse durch neue vortheilhaft erscheinen. Ist die Menge der Amm salze — Sulfat und Rhodanid — verhältnissmässig gross, so deu auf schlechte Reinigung des Gases in Condensatoren und Scr Am wichtigsten sind die Bestimmungen von **Schwefel**, **Eisen** **Eisenoxydul**, **Cya** **bindungen des E** welche grösstentheils a linerblau $[Fe_7(CN)_{18}]$ c Ammoniakverbindung ben $[Fe_7(CN)_{18}, 6NH_3,$ vorhanden sind, von **monsulfat** und **An** **rhodanid**.

Fig. 45.



Feuchtigkeit. gelten die bei der des Rasenerzes (S. 160 benen Vorschriften. mässig verwendet ma Trocknen ein mit dampf geheiztes Luftb

Schwefel. D wird durch Extracti Schwefelkohlenstoff be Man bedient sich da etwa 0,9 cm weiten, langen Glasröhre *a* (F welche in ihrem unter der ganzen Länge des betragenden Theile zu etwa 0,2 cm weiten ausgezogen ist. Wo der weite Theil von *a* in den engeren üb befindet sich ein lockerer Pfropfen von feiner Glaswolle und darü solcher von ausgeglühtem Asbest. Das Rohr *a* wird mittelst des bohrten Korkes *b* in dem Halse des gewogenen Kölbchens *c* be Letzteres hat ungefähr 25 ccm Inhalt und trägt an seinem Ha seitliches, abwärts gebogenes Glasröhrchen, welches in das troc ein Becherglas mit Wasser gestellte, als Vorlage dienende Reagen hineinragt. In die Röhre *a* bringt man 2 bis 3 g der fein gepu sorgfältig getrockneten Masse und übergiesst sie mit ca. 10 ccm

llirtem, reinem Schwefelkohlenstoff. Ist derselbe in das Kölbchen *c* laufen, so destillirt man ihn im Wasserbade vorsichtig bei 70 bis in das Reagensglas *d* ab und übergiesst damit von Neuem die stanz. Diese Operation wiederholt man ungefähr sechsmal. Der in Kölbchen nach der Destillation zurückbleibende Schwefel wird eben zum Schmelzen erhitzt und, nach dem Verdrängen der Schwefellenstoffdämpfe im Kölbchen durch einen trockenen Luftstrom, gewogen.

War die Reinigungsmasse theerhaltig, was allerdings bei einem gut iteten Betriebe nicht vorkommt, so ist auch der extrahirte Schwefel erhaltig und seine Bestimmung gelingt nur durch Ueberführung in wefelsäure, welche auf zwei Weisen ausgeführt werden kann:

α) Man bringt einen aliquoten, fein gepulverten Theil desselben in en geräumigen Kolben, oxydirt mit rother, rauchender Salpetersäure, lche man in kleinen Portionen durch einen Trichter eingiesst und itzt auf einem Wasserbade längere Zeit bei 70 bis 80°, zuletzt bis m Sieden. Ist sämmtlicher Schwefel gelöst, so wird die Lösung auf m Wasserbade bis zu einem geringen Reste eingedampft und mit lzsäure übergossen; man dampft von Neuem ein, bis die Salpetersäure rstört ist und bestimmt die Schwefelsäure in bekannter Weise durch llen mit Baryumchlorid.

β) Man mengt einen Theil des Schwefels in einer 40 bis 50 cm gen Röhre mit einem Gemische von 1 Theil Kaliumchlorat und 6 bis Thln. Natriumcarbonat, bringt vor diese Mischung noch 1 Theil desben Gemenges und erhitzt in einem Verbrennungsofen, allmälig von rn nach hinten vorgehend. Nach dem Erkalten löst man die Salzsse in Wasser auf, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Trockne, löst verdünnter Salzsäure, filtrirt die vom Glase herrührende Kieselsäure und bestimmt in dem Filtrate die Schwefelsäure.

Glührückstand. Man erhitzt 2,5 g der zu prüfenden Masse in nem Porcellantiegel anfänglich sehr schwach über einem Bunsenbrenner, dass der Schwefel eben anfängt zu verdampfen und sich nachher entndet; später erhitzt man stärker und zerdrückt die zurückgebliebene sammenhängende Masse mit einem Platindrahte, um die Verbrennung r organischen Substanz und die Zersetzung von gebildetem Eisenlfat zu befördern. Nachdem man etwa $^1/_2$ Stunde bei nicht allzu her Temperatur unter zeitweisem Umrühren erhitzt hat, lässt man kalten, befeuchtet den Tiegelinhalt vorsichtig mit einigen Tropfen uchender Salpetersäure oder Ammoniumnitrat, verdunstet auf dem asserbade zur Trockne und erhitzt den geschlossenen Tiegel zuerst hwach, nachher stärker und wiederholt diese Operation, bis der Tiegelhalt keine Gewichtsabnahme mehr erleidet.

Es bleiben nach dem Glühen zurück das gesammte Eisen als Eisenyd, Sand, Thon und Kieselsäure als Hauptbestandtheile und in geringer enge Kalk, Alkalien, Phosphorsäure u. s. w., sowie ein wenig Schwefel-

säure. Die quantitative Bestimmung dieser Bestandtheile geschieht den gewöhnlichen analytischen Methoden.

Gesammteisengehalt mit Einschluss des an gebundenen. Man behandelt den vorhin erhaltenen Glührück mit Salzsäure und verfährt, um schliesslich mit Zinnchlorür titri können, wie bei der Bestimmung des Eisenoxyds und Eisenoxyd Rasenerze angegeben ist.

Eisenoxyd wird gleichfalls wie beim Rasenerze gefunden, man 2,5 g Masse im Kohlendioxydstrom auflöst und mit Zinnc titrirt.

Das an Cyan gebundene Eisen berechnet man aus dem gehalte der Masse, da dieses bis auf zu vernachlässigende Meng Eisen gebunden ist. Nach der Formel $(CN)_{18}Fe_7$ entsprechen 1 = 0,83645 Fe.

Eisenoxydul. Dasselbe ergiebt sich, wenn man von dem Ges eisengehalte das an Cyan gebundene sowie das als Oxyd vorha abzieht.

Cyan. Die Bestimmung desselben beruht auf der Zerlegun Cyanverbindungen durch Quecksilberoxyd und Ueberführung des Cy des Quecksilbers in das des Silbers [1]). Die Methode, das Berline durch Kaliumhydroxyd zu zerlegen und das entstandene Kalium cyanür durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, läss nicht ausführen, weil durch Kali auch organische, humusartige stanzen in Lösung gehen, welche ebenfalls oxydirt werden. Es ist nicht räthlich, etwa das Kaliumeisencyanür wieder in Berlinerblau zu zuführen, da sich letzteres durch Auswaschen schlecht rein gew lässt und nicht immer gleichmässig zusammengesetzt ist.

4 g der fein gepulverten Reinigungsmasse werden in einem 10 Kölbchen mit 6 bis 8 g, in Wasser fein zerriebenem Quecksilbe und so viel Wasser zusammengebracht, dass der Kolben bis etwa die Hälfte gefüllt ist. Man erhitzt 10 bis 15 Minuten zum Sieden, sobald die grüne Farbe der Flüssigkeit in eine gelbbraune verwa und somit die Zersetzung der Ferrocyanverbindungen beendet ist kalten, füllt bis zur Marke auf und giebt noch 2,5 ccm Wasser welche dem Volumen der festen Substanzen im Kolben entspre Nachdem man umgeschüttelt hat, filtrirt man durch ein trockenes F filter in einen trockenen Kolben. 50 ccm des Filtrats (= 2 g Sub bringt man zur Zersetzung des Quecksilbercyanids durch Schwefelw stoff in einen 300 ccm-Kolben, fügt 3 bis 4 g in Ammoniak gelöste stallisirtes Zinksulfat und darauf so viel Ammoniak hinzu, dass die L vollkommen klar erscheint; hierauf versetzt man in kleinen Port mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, wodurch ein bräun

---

[1]) Rose-Finkener, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 810, 808.

erschlag entsteht, welcher beim Umschütteln schwarz wird und sich zu Boden setzt. Man fährt mit dem Zusatze des Schwefelwasser-wassers fort, bis in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit weisse Fällung von Zinksulfid erzeugt wird, und demnach sämmt-s Quecksilbercyanid zersetzt ist, füllt dann bis zur Marke auf, ttelt um und filtrirt in einen trockenen Kolben. Von dem Filtrate len 150 ccm, entsprechend 1 g der angewandten Substanz, in ein ierglas pipettirt und mit einer überschüssigen Menge gelösten Silber-ıts versetzt. Man verwendet letzteres am besten in Form einer ıng von bekanntem Gehalte ($^1/_{10}$-Normallösung), da man die Menge Cyans und des nöthigen Silbers einigermaassen nach dem mehr oder iger häufigen Gebrauche der Masse schätzen kann. Die mit Silber-at versetzte Flüssigkeit säuert man mit verdünnter Salpetersäure wach an; es entsteht dadurch ein rein weisser Niederschlag von ercyanid, welcher sich beim Umrühren zusammenballt und in kurzer absetzt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen trocknet man den derschlag und glüht ihn darauf eine Viertelstunde im Porcellantiegel. dem hinterbleibenden metallischen Silber ist der Cyangehalt und diesem das Berlinerblau zu berechnen. 1 g Ag = 0,24132 g CN 0,20185 g Fe im Berlinerblau.

Ammoniumsulfat und -Rhodanid. Man lässt 5 g Substanz bis 2 Stunden in einem $^1/_2$-Literkolben unter häufigem Umschütteln hen, füllt dann bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt durch trockenes Filter. Die Flüssigkeit hat häufig Neigung, trübe durch Filter zu laufen, was durch vorheriges mehrstündiges Erwärmen der bstanz im Wasserbade beseitigt werden kann. In 100 ccm des Filtrats 1 g Masse) bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure und hitzen bis zum Sieden die Schwefelsäure durch Fällung mit Baryum-orid, während man andere 100 ccm zur Oxydation des Ammon-danids zuerst mit Bromwasser versetzt und nach dem Ansäuern mit zsäure und dem Vertreiben des überschüssigen Broms durch Erhitzen, t Baryumchlorid fällt. Der im zweiten Falle gefundene Ueberschuss Baryumsulfat wird auf Rhodanwasserstoff resp. Ammoniumrhodanid echnet:

$$1\,g\ BaSO_4 = 0{,}42041\,g\ H_2SO_4 = 0{,}56661\,g\ (NH_4)_2SO_4,$$
$$1\,g\ BaSO_4 = 0{,}25340\,g\ HCyS = 0{,}32650\,g\ NH_4CyS.$$

Ammoniak. Man bedient sich zur Bestimmung desselben des enstehenden, in Fig. 46 (a. f. S.) dargestellten Apparates. Der Kolben *A* st ca. 250 bis 300 ccm und dient zur Aufnahme von 2 bis 3 g Reinigungs-sse, welche durch Destillation mit Kalkmilch oder mit in Wasser auf-chlämmtem, vorher frisch geglühtem Magnesiumoxyd zersetzt werden. m Einfüllen eines der beiden Reagentien dient die Trichterröhre *a*, lche fast bis zum Boden des Kolbens reicht und durch Quetschhahn geschlossen ist. (Da die Ammoniakentwickelung erst beim Erhitzen

eintritt, so kann die Beschickung des Kolbens auch ohne das Trichte vorgenommen werden.) Die beim Erhitzen des Kolbens auftrete Destillationsproducte entweichen durch das rechtwinkelig gebogene, schief abgeschnittene, mit kugeliger Erweiterung versehene Rohr *b* i Peligot'sche Vorlage *B*. Dieselbe enthält 20 bis 25 ccm Halbno schwefelsäure oder, bei geringem Ammoniakgehalt, Zehntelnormal welche mit so viel Wasser verdünnt wird, dass die mittlere Kugel Flüssigkeit eben abgesperrt ist. Von *B* führt das Rohr *c* zu dem Wasser enthaltenden kleinen Becherglase *C*, in welchem die durc Gasstrom etwa mit fortgerissenen Säuretheile aufgefangen werden. aus dem etwa bis zur Hälfte gefüllten Kochkolben *A* ungefähr [2]

Fig. 46.



Flüssigkeit abdestillirt, so öffnet man den Quetschhahn oder lüftet, das Trichterrohr fehlt, den Kautschukstopfen im Halse von *A* un erkalten. Hierauf spült man den Inhalt von *B* und *C* in ein Bech und titrirt die nicht durch Ammoniak neutralisirte Säure mit N alkali. 1 ccm $^1/_2$-Normalsäure = 0,0085 g NH_3, 1 ccm $^1/_{10}$-Norma = 0,0017 g NH_3. Man erhält nach diesem Verfahren sowohl d Schwefelsäure und Rhodanwasserstoffsäure als auch das an Berlin gebundene Ammoniak.

Hydratwasser und organische Substanz werden, als d der Zusammenstellung der Resultate an 100 fehlende Rest, in Rec gestellt.

lk als Reinigungsmasse. Der in Deutschland nur noch sehr selten, and noch häufiger als Reinigungsmasse zur Verwendung gelangende ılk wird von englischen Gastechnikern durch die Behandlung mit Chlor-offsäure geprüft[1]). Ein geringer oder grösserer Rückstand an unlöslichen ɪen lässt auf den geringeren oder grösseren Werth als Reinigungs-. schliessen.

Güte hängt nur von dem Gehalte an Calciumoxyd ab, welches man eichender Genauigkeit bestimmt, indem man 10 g Kalk in einer Reib-ɑit Wasser löscht, mit 10 procentiger Zuckerlösung verreibt, unter ɪng derselben Lösung in einen $^1/_2$-Literkolben spült und bis zur Marke Nachdem man 24 Stunden unter häufigem Umschütteln hat stehen ltrirt man durch ein trockenes Filter ab und titrirt 50 ccm des Filtrates nalschwefelsäure unter Zusatz von Lackmus als Indicator. Multiplicirt verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit 2,8, so erhält man den Gehalt umoxyd in Procenten ausgedrückt.

s- oder Ammoniakwasser. *Uebersicht.* Der Werth des in ·schiedenen Betriebsapparaten gewonnenen Gaswassers hängt ıem Gehalt an Ammoniak ab und wird meistens nur nach dem Aräometer ermittelten specifischen Gewichte der Flüssigkeit be- Diese Methode ist jedoch gänzlich zu verwerfen, weil der akgehalt nicht proportional dem specifischen Gewichte wächst. ; Gaswasser besteht zum grössten Theile aus Verbindungen des aks mit Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, „flüchtiges ak“, zu geringeren Theilen aus solchen mit Chlorwasserstoff, vasserstoff, Schwefelsäure, Unterschwefligsäure, Cyanwasserstoff- s. w., „fixes Ammoniak“.

· Controlle und Beurtheilung des Betriebes der Gasanstalt sind end die Bestimmung des Gesammtammoniaks, des flüch- wie des fixen Ammoniaks, des Kohlendioxyds, des felwasserstoffs und des Gesammtschwefels. Zur Er- g dieser Bestandtheile wägt man 100 ccm Gaswasser in einem rkolben ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und entnimmt ɪer Flüssigkeit die zu den einzelnen Bestimmungen erforderlichen

:*sammtammoniak.* a) Bestimmung durch Destillation. lient sich des bei der Untersuchung der Reinigungsmasse, S. 167, benen Verfahrens. 50 ccm des verdünnten (10 ccm des ursprüng- Gaswassers destillirt man nach Zusatz einer genügenden Menge .a. Zur Absorption des ausgetriebenen Ammoniaks sind meistens Normalschwefelsäure ausreichend. 1 ccm Normalschwefelsäure 7 g NH_3.

Bestimmung mittelst des Knop'schen Azotometers. ethode beruht auf der Zersetzung der wässerigen Lösung eines aksalzes durch Natriumhypobromit, wodurch sämmtlicher Stick-

---

ing's Treatise on Coal-Gas.

stoff des Ammoniaks als Stickstoffgas entwickelt wird und i Bürette gemessen werden kann.

Zur Bereitung der Natriumhypobromitlösung (Brom-lauge) löst man 80 g Natriumhydroxyd in Wasser, verdünnt na Erkalten zu 1 Liter und fügt unter kräftigem Umschütteln 20 ccı hinzu. Die Lösung ist vor Licht geschützt in einer gut verschl Flasche aufzubewahren.

Der zur Ausführung des azotometrischen Verfahrens diene P. Wagner[1]) modificirte Apparat ist in Fig. 47 abgebildet. I

Fig. 47.



Glas bestehende Zersetzungsgefäss A hat circa 200 ccm Inhalt u hält auf dem Boden festgeschmolzen das kleine, etwa 20 ccm f Glascylinderchen a. Der Hals von A ist innen rauh geschliffen, eine Verschiebung des fest und tief einzudrückenden Kautschukpf unmöglich wird. Letzterer trägt ein Glasrohr mit Glashahn f.

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 383; 15, 250.

lem mit Wasser gefüllten, ungefähr 4 Liter fassenden Glasgefässe *B*, :hes als Kühlgefäss dient und die bei der Zersetzung sich entwickelnde rme aufnimmt. Damit das Zersetzungsgefäss *A* in *B* sicher aufrecht ıt und nicht schwimmt, ist dasselbe durch einen Metallfuss beschwert. hohe Glascylinder *C* ist mit Wasser, welches zur Verhütung von :bildung mit etwas Salzsäure versetzt ist, gefüllt und durch Deckel chlossen. Letzterer trägt ein kleines Thermometer und die beiden ımunicirenden, gleich weiten Büretten *c* und *d*. Erstere, *c*, ist mit er bis zu 50 ccm gehenden Theilung in $^1/_{10}$ ccm versehen und steht :ch ein mittelst Kautschukstopfen oben eingesetztes Glasrohr und mmischlauch *e* mit *A* in Verbindung, während *d* ohne Theilung ist, :n mit der Luft und unten durch ein nach oben geführtes Glasrohr d Gummischlauch mit der Flasche *h* communicirt. Diese enthält mit lzsäure schwach angesäuertes Wasser und dient zur Füllung der retten *c* und *d*, was man durch Zusammendrücken des Gummiballes *i* wirkt. Das Kühlwasser in *B* und *C* muss annähernd die Temperatur r Zimmerluft haben, damit nicht durch grössere oder geringere mperaturschwankungen Fehler entstehen.

Zur Ausführung des Versuches bringt man in den kleinen linder *a* des Zersetzungsgefässes 10 ccm des verdünnten (= 2 ccm des sprünglichen) Gaswassers und lässt in den weiten Raum von *A* mittelst ner Pipette 50 ccm Bromnatronlauge einfliessen. Nachdem man den ashahn *f* etwas gelüftet hat, drückt man den Kautschukpfropfen fest den Hals des Gefässes *A* und setzt dieses in den Behälter *B*. Man lt hierauf die Büretten *c* und *d* durch Zusammendrücken des Kautschukllons *i* bei gleichzeitiger Oeffnung des Hahnes *g* und stellt durch nachriges Ablassen bei *g* den Flüssigkeitsspiegel auf Null ein. Nach etwa Minuten wird der Glashahn *f* fest eingedrückt und so gestellt, dass mit *c* communicirt. Man wartet 5 Minuten und sieht zu, ob der üssigkeitsspiegel auf Null stehen geblieben ist, d. h. ob *A* nebst Inhalt Temperatur des umgebenden Wassers in *B* angenommen. Ist eine ränderung eingetreten, so lüftet man Hahn *f* nochmals, setzt ihn rauf fest ein und beobachtet nach 5 Minuten wieder. Bleibt der [illegible]spiegel auf Null stehen, so lässt man durch Oeffnen von *g* wa 30 bis 40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Zersetzungsgefäss s *B* heraus und neigt es so weit, dass ein Theil der Ammoniakflüssigkt in die Bromnatronlauge fliesst. Durch sanftes Schwenken befördert an die Mischung beider Flüssigkeiten und die Entwickelung des Stickffs. Man wiederholt diese Operation, bis der grösste Theil der Ammoniakssigkeit zersetzt ist, schliesst dann den Glashahn *f*, schüttelt heftig n und lässt den entwickelten Stickstoff durch Oeffnen von *f* in *c* übertten. Man schliesst *f* wieder und verfährt noch zwei- oder dreimal in selben Weise, bis kein Stickstoff mehr frei wird, also der Flüssigkeitsiegel in *c* sich nicht mehr ändert. Man setzt hierauf das Zersetzungsfäss *A* in den Kühlbehälter *B* zurück und wartet, bis *A* wieder die

Temperatur des Kühlwassers in *B* und das in der Bürette *c* bei Gas diejenige des Wassers im Cylinder *C* angenommen hat. Es meistens nach 15 bis 20 Minuten der Fall und wird durch Unverän keit des Wasserspiegels in *c* angezeigt. Durch Oeffnen von *g* und *i* Zulassen von Wasser bringt man die Flüssigkeit in *c* und *d* auf Niveau, und liest dann das entwickelte Stickstoffvolumen und d peratur des Wassers im Cylinder *C*, sowie den Barometerstand ab Benutzung der Dietrich'schen Tabellen (S. 173 bis 175) b man aus dem Volumen des Stickstoffs sein Gewicht. Von den Umwandlung des Ammoniaks entstehenden Stickstoff bleibt ein der Flüssigkeit absorbirt; Tabelle I zeigt an, wie viel Cubikcen Stickstoff absorbirt bleiben, wenn ein gewisses Volumen Stickst wickelt wird, während Tabelle II angiebt, wie gross das Gewi 1 ccm Stickstoff bei einer bestimmten Höhe der Temperatur u Barometerstandes ist.

Beispiel. Sind bei einer Temperatur von 25° und bei einem Ba stande von 758 mm 33,0 ccm Stickstoff entwickelt worden, so sind i belle I 0,86 ccm in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblie gesammte, durch Zersetzung gebildete, Volumen des Stickstoffs wü 33,86 ccm betragen. Nach Tabelle II ist das Gewicht eines Cubikcen Stickstoff bei 25° und 758 mm gleich 1,11255 mg, daher beträgt das des beim Versuche gefundenen Stickstoffvolumens 1,11255 × 33,86 = 37, Wogen nun 100 ccm des untersuchten Gaswassers 102,68, also 2 ccm (= des verdünnten Gaswassers) 2,0536 g, so hat das Gaswasser einen Gel

$$1{,}834 \text{ Proc. N} = 1{,}834 \times \frac{17}{14} = 2{,}23 \text{ Proc. } NH_3.$$

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Absorbirt	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Absorbirt	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	1,61
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Absorbirt	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23

Entwickelt	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

c) **Bestimmung nach Knublauch**[1]). Knublauch's V
den Gesammtammoniakgehalt durch Titration zu finden, ist z
einfach ausführbar, giebt aber nur annähernd richtige, jedoch
tische Zwecke hinreichend genaue Resultate.

Das fünffach verdünnte Gaswasser wird mit einem Uebersch
Aetzkalk geschüttelt, um sämmtliches Ammoniak in Freiheit z
Das Filtrat hiervon, welches neben dem Ammoniak eine gewiss
Kalk gelöst enthält, wird mit einer Säure von bestimmtem Ge
messen. Nach den Versuchen von Knublauch bleibt in 60 ccm
Kalk behandelten Flüssigkeit eine, 3,7 ccm Normalschwefelsä
sprechende, Menge Kalk gelöst, um welche also der Titer in E
Ammoniak zu hoch ausfällt. Um a
nungen zu vermeiden, verwendet
lauch zum Titriren statt der
schwefelsäure eine auf das 1,7fac
men verdünnte Normalschwefelsä
Anzahl der verbrauchten Cubikc
Säure vermindert um 3,7 × 1,7 =
entsprechen dann bei Anwendu
50 ccm des fünffach verdünnten od
des ursprünglichen Gaswassers dir
telprocenten. Der zum Messen der v
ten Säure angewendete Ammonia
(Fig. 48) fasst in seinem oberen
Theile von der Marke *M* bis zu de
striche 0,0 6,3 ccm also gerade
in Lösung befindlichen Kalk entsp
Menge, sodass jeder folgende Th
entsprechend 1 ccm, beim Verbra
Säure direct 0,1 Proc. NH_3 anzeig

Fig. 48.



Ausführung. 100 ccm Gaswasse
in einem $^1/_2$-Literkolben mit de
oder mit Regenwasser bis zur Ma
gefüllt und gut durchgeschüttelt,
man die Flüssigkeit in eine mit Gl
versehene Flasche überfüllt, mit einigen Stückchen gebrannt
versetzt (ca. 5 g auf 100 ccm) und unter häufigem Umschütt
eine Stunde stehen lässt. 50 ccm des Filtrates — die ersten trüb
laufenden Tropfen lässt man fortfliessen — werden nach Zu
etwas Rosolsäurelösung mit der oben erwähnten Säure aus dem
welcher bis zur Marke *M* gefüllt ist, bis zu eben eintretend
färbung versetzt. Der Verbrauch der Säure giebt am Cylind
die Procente Ammoniak des Gaswassers an.

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1883, S. 291.

Flüchtiges Ammoniak (gebunden an H_2S und CO_2). Dasselbe wird durch directes Titriren in der Kälte von 50 ccm des verdünnten Gaswassers (= 10 ccm ursprünglichen Gaswassers) mit Normalschwefelsäure unter Anwendung von Dimethylanilinorange als Indicator ermittelt.

Fixes Ammoniak. Dasselbe ergiebt sich als Differenz zwischen dem Gesammtammoniakgehalte und dem Gehalte an flüchtigem Ammoniak.

Kohlendioxyd. Uebersicht. Ref. bedient sich mit Erfolg einer Methode, welche auf der Austreibung des Kohlendioxyds durch verdünnte Schwefelsäure und Absorption des Gases durch titrirte Barytlauge beruht. Der Ueberschuss an letzterer wird durch Oxalsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitrirt.

Die Oxalsäurelösung wird nach der Vorschrift von Cl. Winkler durch Auflösen von 5,6314 g reiner, krystallisirter Oxalsäure in einem Liter Wasser bereitet; 1 ccm derselben entspricht 1 ccm CO_2, gemessen bei 0° und 760 mm Druck oder 1,9663 mg.

Zur Herstellung der Barytlösung löst man eine gewisse Menge Baryumhydroxyd in Wasser und verdünnt das Flüssigkeitsvolumen so weit, dass 1 ccm derselben 1 ccm Oxalsäurelösung gleichwerthig ist; in einem Liter Lösung sind dann 14,0835 g krystallisirtes Baryumhydroxyd [$Ba(OH)_2$, $8 H_2O$] enthalten. Man prüft den Titer, indem man zu 5 ccm, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzter, Barytlauge so lange unter Umschütteln Oxalsäure hinzufügt, bis die rothe Farbe plötzlich in eine rein weisse umgeschlagen ist.

Die Aufbewahrung der Barytlauge geschieht in den in Mohr's Titrirmethode, VI. Aufl., Fig. 29 abgebildeten Vorrathsflaschen, bezüglich deren Einrichtung wir auf das eben citirte Werk verweisen müssen.

Ausführung. Man bringt in den kleinen, etwa 125 ccm fassenden Siedekolben *A* (Fig. 49, a. f. S.), welcher an seinem Halse unten eine kugelige Erweiterung und oben ein seitliches Gasableitungsrohr hat, 5 ccm des verdünnten (= 1 ccm concentrirten) Gaswassers und setzt 25 ccm einer Silbersulfatlösung hinzu, welche 1 g Sulfat in 300 ccm Wasser gelöst enthält. Durch dieselbe werden Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Unterschwefligsäure gebunden und vor der Verflüchtigung oder Zersetzung durch die zum Austreiben des Kohlendioxyds verwendeten Schwefelsäure geschützt. Man setzt hierauf mittelst Kautschukstopfens die mit Glashahn versehene Trichterröhre *B*, deren Auslaufröhre bis fast auf den Boden von *A* reicht, dicht ein, füllt dieselbe bei geschlossenem Hahn mit 20 ccm stark verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und verbindet sie luftdicht mit der Natronkalkröhre *D*. Man fügt an das Ableitungsrohr von *A* die Vorlage *C*, in welche das Verbindungsrohr bis fast auf den Boden hinein reicht. Die Vorlage ist vorher mit 25 ccm (mit Phenolphtaleïn schwach gefärbter) Barytlauge beschickt. Man lässt jetzt durch Oeffnen des Hahnes von *B* die Säure nach *A* fliessen und erhitzt zum gelinden Sieden, nachdem man den

Hahn wieder geschlossen hat. Die Barytlauge der Vorlage steigt grossen Theil in die erste Kugel hinein und das übertretende Gas sein Kohlendioxyd beim Durchstreichen der Flüssigkeit am Boden in der Kugel vollständig ab. Nachdem man ungefähr 5 Minuten schwachen Sieden erhalten hat, verbindet man das Ausgangsrohr v mit einem Aspirator, öffnet den Hahn von *B* und saugt einen langsa Luftstrom, welcher in *D* von Kohlendioxyd befreit wird, durch Apparat hindurch. Das Erhitzen und der Luftstrom sind so zu reguli dass in der Secunde nicht mehr als zwei Gasblasen die Baryth passiren. Ist das Kohlendioxyd nach *C* übergeführt, so nimmt man

Fig. 49.



Vorlage ab, lässt die Flüssigkeit aus der Kugel vollständig in den w Raum von *C* zurücktreten, spült durch Einspritzen von etwas Wass das Ausgangsrohr das an der Kugelwandung Haftende ab und mit Oxalsäure den Ueberschuss der angewandten Barytlauge.

Schwefelwasserstoff. Derselbe wird durch Titriren von 5 verdünntem Ammonikwasser mit ammoniakalischer Zinklösung besti wie bei der Ermittelung des Schwefelwasserstoffs im Rohgase (S. angegeben worden ist.

Gesammtschwefel. Man lässt aus einer Pipette in langs Strahle 50 ccm verdünntes Ammoniakwasser in ein Becherglas mit

…sser fliessen (die Menge des letzteren muss so gross sein, dass nach …m Zusatze des Ammoniakwassers die Flüssigkeit noch stark gelb ge…rbt ist), erhitzt zum Sieden, setzt Salzsäure in geringem Ueberschusse …nzu, vertreibt das überschüssige Brom durch Kochen und fällt die ent…andene Schwefelsäure mit Baryumchlorid. 1 g $BaSO_4$ = 0,13744 g S.

Erzeugniss: (Leuchtgas.) Die Untersuchung des gereinigten …euchtgases, des „Strassengases", pflegt sich zu erstrecken auf die Be…immung der 1) Hauptbestandtheile, 2) der verunreinigenden …estandtheile, 3) der Leuchtkraft.

I. Hauptbestandtheile. *Uebersicht.* Die Zusammensetzung …es Leuchtgases wird durch die Gasanalyse im engeren Sinne und zwar …ür technische Zwecke hinreichend genau mit Hülfe der Hempel'schen …pparate für technische Gasanalyse[1]), welche bereits bei der Unter…suchung der Generator- und Rauchgase (S. 119 ff.) beschrieben sind, …mittelt. Für die Analyse kommen in Betracht: Kohlendioxyd, …auerstoff und Stickstoff als „verunreinigende Bestand…theile"; Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan als „Licht…räger"; schwere Kohlenwasserstoffe als „Lichtgeber".

Die Anzahl der schweren Kohlenwasserstoffe ist eine sehr grosse. …n grösserer, bestimmbarer Menge sind jedoch nur folgende Kohlen…wasserstoffe vorhanden und zwar 1) aus der Reihe C_nH_{2n}: Aethylen …H_4), Propylen (C_3H_6) und Butylen (C_4H_8), 2) aus der Reihe C_nH_{2n-2}: …etylen (C_2H_2), 3) aus der aromatischen Reihe C_nH_{2n-6}: Benzol (C_6H_6) …nd Toluol (C_7H_8). In der technischen Gasanalyse ist bis jetzt nur …ie Bestimmung des Gesammtvolumens dieser Körper möglich und selbst …ie exacte Gasanalyse über Quecksilber gestattet nur die Bestimmung …iner geringen Anzahl dieser Körper (z. B. nach Bunsen: Aethylen, …ropylen und Benzol). Ebensowenig hat sich bislang eine Trennung in …wisse Gruppen, trotzdem diese für die Beurtheilung des Leuchtgases …n hohem Werthe sein würde, z. B. in solche der Fett- und aromatischen …ihe, ausführen lassen. Die von Cl. Winkler angegebene Methode, …andlung mit Bromwasser und rauchender Salpetersäure (Berthelot), …t unzuverlässige Resultate; ebenso ist das Verfahren von Knublauch, …ittelung des Gesammtvolumens der Kohlenwasserstoffe und der Leucht…t des Gases und Berechnung des Aethylens und Benzols aus diesen …ten, nur unter bestimmten Verhältnissen zutreffend, abgesehen davon, … ein solches Verfahren kein gasanalytisches mehr zu nennen ist und … Ausführung ein ziemlich grosses Volumen des Gases erfordert. Die … Berthelot angegebene Methode, Behandlung mit Schwefelsäure von …schiedener Concentration, ist zu umständlich und zeitraubend, als … sie in der technischen Gasanalyse Awendung finden könnte.

[1]) W. Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase.

Auf der Versuchsgasanstalt zu La Villette der Pari Gasgesellschaft befolgt man das folgende Verfahren[1]), um den Benz gehalt zu bestimmen. Man ermittelt die Menge Benzol, welche s bei der Abkühlung des vorher getrockneten Gases auf —22° C. scheidet und vermehrt dieselbe um diejenige constante Menge, wel bei dieser Temperatur im Gase zurückbleibt. Die Abkühlung auf — wird bewirkt, indem man das Gas langsam durch eine Kühlschla passiren lässt, welche sich in einer Mischung von Kochsalz und gepulv tem Eis oder Schnee befindet. Wiederholte Versuche haben ergel dass bei der Abkühlung des Gases auf —70° C. mittelst Methylchl sämmtliches Benzol aus dem Gase abgeschieden werden kann und d auf diese Weise die constante Menge Benzol zu ermitteln ist, welch dem bei —22° gesättigten Gase zurückbleibt. Das Gesammtvolun der schweren Kohlenwasserstoffe wird durch Behandlung Leuchtgases mit Brom in der Bunte'schen Bürette bestimmt.

Unter Benutzung der Hempel'schen Apparate und unter Einhalt der früher erwähnten Vorsichtsmaassregeln werden die direct absor baren Bestandtheile des Leuchtgases in der folgenden Reihenfolge Bestimmung gebracht.

1) *Kohlendioxyd* durch Absorption in der Kalipipette.

2) *Schwere Kohlenwasserstoffe*, durch zwei- bis dreimal Ueberführen in die mit rauchender Schwefelsäure gefüllte Pipette, we oben eine, Glasstücke enthaltende, Aufsatzkugel hat und durch n heriges Schütteln des Gases in der Kalipipette zur Entfernung der Dän von Schwefligsäure und Schwefelsäureanhydrid.

3) *Sauerstoff* wird mit Kaliumpyrogallat in der Doppelpip bestimmt.

4) *Kohlenoxyd.* Die Bestimmung geschieht mit stark am niakalischer Kupferchlorürlösung in der Doppelpipette; man wendet Pipetten an, eine, welche schon häufiger gebraucht ist und den grö Theil des Kohlenoxyds wegnimmt und eine andere, wenig gebrau welche den letzten Rest absorbirt. Aus der Kupferchlorürpipette man das Gas zur Absorption der Ammoniakdämpfe direct in eine verdünnter Schwefelsäure gefüllte über.

In dem aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehenden, i Messbürette zurückbleibenden Gasreste bestimmt man

5) *Wasserstoff* durch Verbrennung mittelst Sauerstoff Palladiumasbest;

6) *Methan* in der Hempel'schen einfachen Explosionsp durch Explosion des mit Sauerstoff gemischten Gasvolumens, w

[1]) Journ. de l'éclairage au gaz 1886, 5. Juli. Journ. f. Gasbeleuchtung Nr. 25.

Trennung von Wasserstoff und Methan nach Drehschmidt. Ref. füllt den gesammten, nach der Absorption der direct absorbirbaren Bestandtheile verbleibenden Gasrest, welcher z. B. 82,05 ccm betrage, in die Winkler'sche Verbrennungspipette über, misst in der Bürette 15 bis 20 ccm Sauerstoff ab, welcher frei von Kohlendioxyd und verbrennlichen Gasen sein muss und in einem kleinen Gasbehälter vorräthig aufbewahrt wird, fügt noch ungefähr 70 ccm Luft hinzu, liest ab (z. B. im Ganzen 91,30 ccm), führt in die Verbrennungspipette über, mischt und verbrennt. Der Verbrennungsrückstand betrage 93,55 ccm, so dass die Contraction 82,05 + 91,30 — 93,55 = 79,80 beträgt. Die kleine mitverbrannte Menge Methan bestimmt man durch Absorption des gebildeten Kohlendioxyds in der Kalipipette; man erhalte 93,55 — 92,20 = 1,35 ccm Kohlendioxyd, welche einem gleichen Volumen Methan entsprechen. Von der Gesammtcontraction 79,80 muss die durch Verbrennung des Methans entstehende, 1,35 × 2 = 2,70, abgezogen werden, um die durch den Wasserstoff veranlasste Contraction zu finden, 79,80 — 2,70 = 77,10 ccm. Der Wasserstoff beträgt daher 77,10 × $^2/_3$ = 51,40 ccm.

Von dem nach Absorption der geringen Menge Kohlendioxyd verbleibenden Gasrest von 92,20 ccm, bestehend aus Methan und Stickstoff, misst man etwa ein Drittel ab (hier 31,00 ccm) und füllt dieses in die Explosionspipette; misst wiederum ungefähr 15 bis 20 ccm Sauerstoff ab, fügt etwa 70 ccm Luft hinzu, liest ab (88,60 ccm) und schickt dieses Volum ebenfalls in die Explosionspipette, durchmischt gut und explodirt. (Die Menge des Sauerstoffs und der Luft muss so gross gewählt werden, dass auf 100 Volumina unverbrennliche etwa 30 bis 40 Volumina verbrennliche Bestandtheile kommen.) Nach der Explosion verbindet man die Explosionspipette durch eine Capillare mit der Kalipipette, saugt das Gas in letztere über, schüttelt, um das Kohlendioxyd zu absorbiren und misst den Gasrückstand in der Bürette. Ist dieser 92,05, so beträgt die Contraction 31,00 + 88,60 — 92,05 = 27,55, welche $\frac{27,55}{3}$ Methan in 31,00 ccm, oder $\frac{\frac{27,55}{3} \cdot 92,2}{31} = 27,31$ ccm Methan in dem gesammten ursprünglichen Gasrest von 92,20 ccm entsprechen. Zu diesen 27,31 ccm ist die bei der Verbrennung des Wasserstoffs oxydirte Menge Methan mit 1,35 ccm zu addiren, wodurch sich die Gesammtmenge des Methans auf 28,66 ccm erhöht.

Um über die Genauigkeit der technischen Gasanalyse eine Anschauung zu haben, mögen hier vier Analysen von Gasproben mitgetheilt werden, von denen I und II und ebenso III und IV Analysen je desselben Gases sind; II und IV waren geraume Zeit aufbewahrt worden.

schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so färbt sich diese Lösung nad kurzer Zeit in dem ersten Proberohr rosenroth, und bald erscheinen rothe Krystalle der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$. Der Versuch wird mehren Stunden fortgesetzt. Sobald sich in dem dritten Proberohre Röthun zeigt, ist das Triäthylphosphin in den beiden ersten Röhren verbraucht man muss in diesem Falle den Versuch unterbrechen und, wenn di ausgeschiedene Menge der Triäthylphosphinverbindung zur Bestimmun noch nicht ausreichend ist, die dritte Röhre als erste anwenden und di beiden anderen von Neuem beschicken. Schliesslich wird die Gesammt menge der ausgeschiedenen Krystalle auf einem gewogenen Filter ge sammelt, im Vacuum getrocknet und dann gewogen. 1 g $(C_2H_5)_3PCS$ entspricht 0,39198 CS_2.

A. Vogel[1]) leitet behufs qualitativen Nachweises des Schwefel kohlenstoffs das vorher getrocknete Leuchtgas durch eine Auflösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol, um Kaliumxanthogenat zu bilden verdunstet dann den Alkohol, säuert mit Essigsäure schwach an un fügt eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat hinzu; bei Gegenwar von Schwefelkohlenstoff entsteht ein Niederschlag von gelbem Kupfer xanthogenat.

β) Schwefelwasserstoff. Der qualitative Nachweis desselben geschieht mit dem bereits früher erwähnten Bleipapier.

In den Gasanstalten ist die Controlle in Betreff des Schwefelwasser stoffs eine fortwährende. Man prüft das von der Reinigung kommend Gas und bedient sich dazu mit Vortheil des von S. Elster verfertigte „Schwefelprobers". Von der Hauptgasleitung wird ein Rohr ab gezweigt, welches durch einen Gummischlauch mit der Einlassöffnung (Fig. 50) verbunden wird. Das Gas passirt den Regulator *b*, welche auf 50 Liter in der Stunde eingestellt ist, durchstreicht die Glasröhre und gelangt in dem Einlochbrenner *d* zur Verbrennung. In der Glas röhre ist ein mit Bleiacetatlösung getränkter Streifen von weissem Druckpapier geknickt aufgehängt, welcher in ein am Boden der Röhre befindliches kleines Wassergefäss taucht und dadurch feucht gehalten wird. Bei einem stündlichen Durchgange des Gases von 50 Liter sol in 12 Stunden höchstens eine kaum merkbare bräunliche Färbung de Papierstreifens entstehen. Die Flamme des Einlochbrenners ist von einem graduirten Glascylinder umgeben und gestattet die gleichzeitig Benutzung als Jetphotometer (s. w. u.).

Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschieht t ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat in derselben Weise wi . Rohgase (S. 154).

γ) Gesammtschwefelgehalt. Die Bestimmung desselben i am wichtigsten und am häufigsten Gegenstand der Untersuchung. I

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1853, S. 369.

len dazu verschiedene Methoden angewendet, von denen die äuchlichsten beschrieben werden sollen:

Fig. 50.



I. Nach Valentin-Tieftrunk's[1]) Methode (meistens in Deutschland angewendet) wird das Leuchtgas, mit der acht- bis zehnfachen Menge Luft gemischt, durch ein glühendes Platinrohr geleitet, welches in einem Theile Platinschwamm enthält. Letzterer bewirkt die Verbrennung des Leuchtgases und die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure, welche von dem in einem anderen Theile des Platinrohres befindlichen Kaliumcarbonat absorbirt wird.

Das Platinrohr[2]), Fig. 51 (a. f. S.), hat folgende Dimensionen: *ab* ist 2, *bc* 16, *cd* 10, *de* 3,5, *ef* 2, *gh* 8,2, *hi* 1,8, *ag* 5 cm lang; *ac* ist 1,0, *cd* 1,8 und *gi* 0,5 cm weit. Das Stück *ac* enthält den in Platindrahtnetz eingewickelten Platinschwamm und ist von *cd*, wo sich das Kaliumcarbonat befindet, durch zwei kreuzförmig über einander liegende, eingelöthete Platindrähte getrennt. Das Kaliumcarbonat, welches schwefelsäurefrei sein muss[3]), wird vor seiner Verwendung in einer Platinschale erhitzt (um etwa vorhandenes Wasser, welches ein Zusammenbacken im Platinrohr verursachen würde, auszutreiben), grob gekörnt und durch Aussieben von feinen staubförmigen Theilen getrennt. Zur Füllung des Rohres bedarf man

---

[1]) Cl. Winkler, Analyse der Industriegase, 2. Abth., S. 205.

[2]) Zu beziehen von Heraeus in Hanau, Preis 150 Mark.

[3]) Da das Kaliumcarbonat häufig nicht frei von Schwefelsäure ist, so man vorher den Gehalt an Schwefelsäure bestimmen und von der bei Untersuchung des Leuchtgases gefundenen Menge in Abzug bringen.

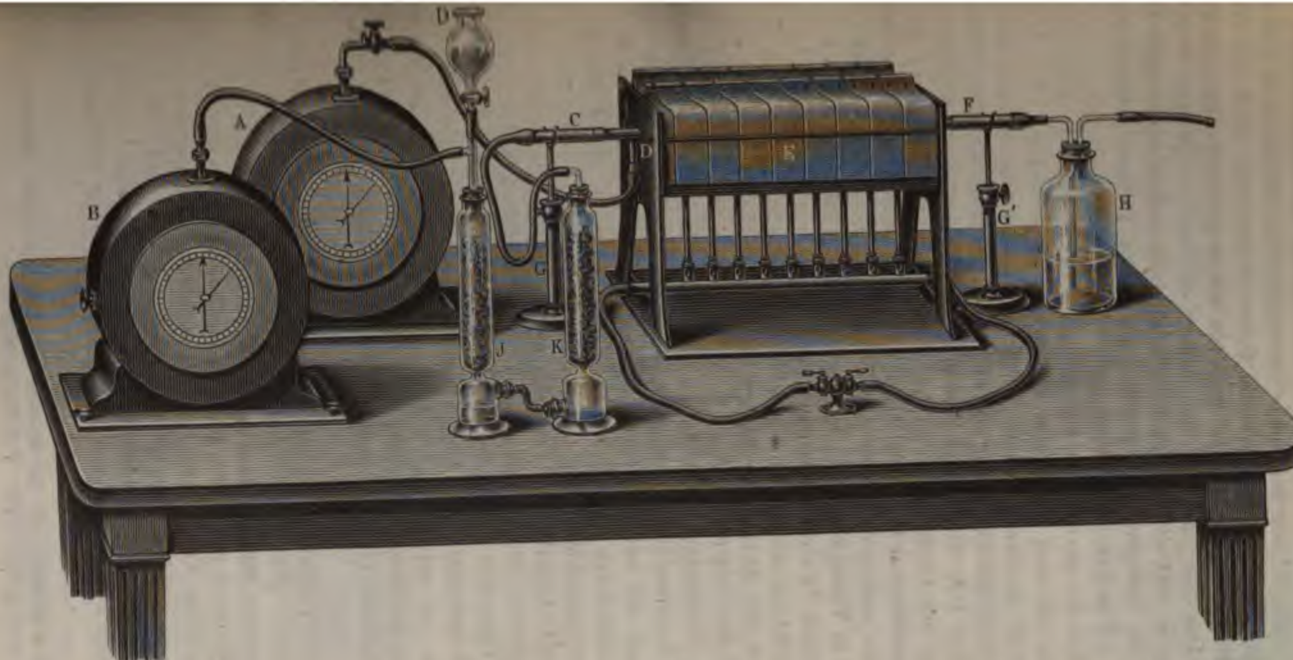
ungefähr 15 g. Das Platinrohr ruht so in einem Verbrennung (Fig. 52), dass *ga* und *df* daraus hervorragen. Um dasselbe vo directen Berührung mit der Flamme zu schützen, liegt es in passenden Chamotterinnen, welche selbst wieder zwei Rinnen aus P blech enthalten. Das zu untersuchende, in dem Experimentirgasm *A* gemessene Gas wird in das Platinrohr bei *i* eingeleitet, währen zur Verbrennung nöthige Luft bei *a* einströmt. Letztere gelangt in Gasmesser *B* ebenfalls zur Messung, und wird zur Befreiung von vorhandenem Schwefelwasserstoff durch den Cylinder *J* geleitet, w mit Glasbrocken gefüllt ist und von dem Trichter *D* aus mit alkal Bleilösung oder mit Kalilauge berieselt wird. (Statt des Waschthur genügt eine einfache, mit einer alkalischen Bleilösung gefüllte W flasche.) In *K* wird die Luft durch Calciumchlorid getrocknet un dort durch einen Gummischlauch zu dem 30 cm langen Messingr geleitet, in welches der schwach conische Messingaufsatz *ab* eingesc

Fig. 51.



ist. Die Verbrennungsproducte werden durch das 50 cm lange Me rohr, welches mit dem Platinrohr ebenfalls durch den festgelöt eingeschliffenen Messingaufsatz *ef* verbunden ist, weggeleitet, ge in die Waschflasche *H* und von dort zu einer Wasserluftpumpe. Flasche *H* enthält bis zu einem Drittel der Höhe destillirtes Wass welchem sich nach einer richtig geleiteten Verbrennung weder Sch noch Schwefelsäure vorfinden soll.

Vor Beginn der Verbrennung regulirt man den Wasserstan Gasmesser *A* und *B* und lässt eine Zeit lang durch *A*, um all daraus zu verdrängen, Gas durchströmen. Man schliesst dan Mikrometerhahn am Ausgange von *A* und verbindet denselben ein Glasrohr mit kleinen Stücken Gummischlauch mit dem Plati bei *i*. Man setzt jetzt die Wasserluftpumpe in Thätigkeit und r sie so, dass ca. 150 Liter Luft in der Stunde den Gasmesser *B* pa erhitzt das Platinrohr, die Löthstelle *c* und den Theil *cd*, jedo



schwach und lässt, nachdem der Platinschwamm stark erwärmt ist, das Leuchtgas mit einer Geschwindigkeit von 15 Liter in der Stunde einströmen. Durch eine fernere geringe Regulirung der Wasserstrahlpumpe erreicht man, dass die angewandte Luftmenge das Achtfache des Leuchtgases beträgt. Nachdem 50 Liter Gas verbrannt sind, lässt man

erkalten, schüttet das Kaliumcarbonat in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Bromwasser an, verdünnt zu $^1/_2$ Liter, erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit einer auf circa 300 ccm verdünnten heissen Lösung von etwas überschüssigem Baryumchlorid. Das Baryumsulfat fällt unter diesen Verhältnissen frei von Kaliumsalzen und ist so grob krystallinisch, dass man sich beim Filtriren der Luftpumpe bedienen kann, ohne Verluste befürchten zu müssen. 1 g $BaSO_4$ = 0,13744 S.

II. Für die amtlichen Untersuchungen der Gas-Referees[1]) in England ist eine bestimmte Methode vorgeschrieben. Die Untersuchung wird in einem Zimmer vorgenommen, in welchem nur die von dem zu untersuchenden Gase gespeiste, zur Bestimmung dienende Flamme brennt. Das Gas wird durch einen Gasmesser gemessen, welcher eine Regulirung des Gasstromes zu 0,5 Cubikfuss engl. (14 Liter) in der Stunde gestattet und mit einer selbstthätig wirkenden Absperrvorrichtung versehen ist, welche nach einem Verbrauch von 10 Cubikfuss Gas (etwa 280 Liter) in Thätigkeit tritt. Die Verbrennung wird durch einen kleinen Bunsenbrenner bewirkt, dessen Brennerröhre aus Speckstein besteht. Derselbe steht auf einem kleinen cylindrischen Blechuntersatze, an dessen Wandungen eine Anzahl Durchbohrungen für den Luftzutritt angebracht sind. Auf den Untersatz, Fig. 53, wird in eine genau passende Rinne ein trompetenförmiges Glasrohr *A* gestellt. Zwischen dem Brenner und dem Glasrohre liegen einige Stücke käufliches Ammoniumcarbonat, welche durch die bei der Verbrennung des Gases entwickelte Wärme allmälig verflüchtigt werden. Das obere Ende von *A* ist durch ein Stück Kautschukschlauch mit dem Tubus *B* des Cylinders *C* verbunden; letzterer wird oberhalb der Einschnürung mit Glaskugeln gefüllt, welche die Condensation der entwickelten Dämpfe befördern sollen. In dem Boden des Cylinders *C* befindet sich eine Durchbohrung, in welcher ein Glasrohr *D* befestigt ist. Durch dasselbe tropfen die Condensationsproducte in ein untergestelltes Becherglas *E*. Die nicht condensirten Verbrennungsproducte entweichen durch ein winkelig gebogenes Glasrohr, das mittelst eines Gummistopfens in dem oberen Ende von *C* befestigt ist.

Folgende Vorsichtsmaassregeln sind für den Gebrauch des Apparates vorgeschrieben. Das Zuführungsrohr des Leuchtgases muss gasdicht mit dem Brenner verbunden sein; die Durchbohrungen des Untersatzes müssen vollkommen rein sein; der Brenner darf keine leuchtende Flamme geben (in diesem Falle muss die Brennerröhre abgenommen und die Gasausströmungsöffnung durch Hämmern verengt werden); der Tubus *B* soll genau denselben lichten Durchmesser von mindestens $^3/_4''$ = 19 mm haben wie das obere Ende von *A* und mit demselben vollkommen gas-

[1]) King's Treatise on the Science and Practice of the Manufacture and Distribution of Coal-Gas 1879. Vol. II, p. 264.

erbunden sein. Das Glasrohr *D* muss am unteren Ende so eng ss es durch einen Wassertropfen abgeschlossen werden kann. chdem das vorgeschriebene Quantum von 10 Cubikfuss verbrannt den der Cylinder *C* und das Rohr *A* sorgfältig mit destillirtem ausgespült. Das Waschwasser zusammen mit dem Inhalte von in ein graduirtes Gefäss gefüllt, gut gemischt, die Hälfte davon m Ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und wefelsäure mit überschüssigem Baryumchlorid gefällt [1]). Die

Fig. 53.



Hälfte der Flüssigkeit in dem graduirten Cylinder wird für eine ıchung im Falle von Reclamationen aufbewahrt. In der Regel noch die Temperatur des gemessenen Gases und der Barometer- ›eobachtet und der Schwefelgehalt auf 100 Cubikfuss Gas von (15,55° C.) bei 30″ (761,9 mm) Barometerstand berechnet. Die ʒkeit der erlangten Resultate ist verschiedentlich in dem Journal

---

Ɉm etwa gebildete Schwefligsäure nicht unbestimmt zu lassen, dürfte Ansäuern mit bromhaltiger Salzsäure empfehlen.

of Gas lighting angefochten worden; es wird behauptet, dass nicht immer sämmtliche Verbrennungsproducte des Schwefels in *C* condensirt werden, sondern theilweise oben aus dem Glasrohre entweichen. Derselbe Vorwurf ist häufiger gegen das zunächst folgende Verfahren erhoben worden.

III. Methode von Letheby[1]). Dieselbe wird, ebenso wie die zunächst folgende, hauptsächlich in England angewandt (Fig. 54). Das in dem Gasmesser *A* gemessene Gas passirt zunächst den Regulator *B*, welcher während des Versuchs den Druck und Consum constant hält und gelangt dann in dem Lesliebrenner *G* zur Verbrennung. Unter

Fig. 54.



letzterem steht ein mit ungefähr 60 g Ammoniakflüssigkeit von 0,88 spec. Gewicht gefülltes Becherglas. Dasselbe ist mit einem 75 mm weiten Trichter bedeckt, welcher in ein 90 mm langes, 12 mm in den Brenner hineinragendes Zinnröhrchen ausläuft. In Folge des durch die Flamme hervorgerufenen Zuges werden Ammoniakdämpfe emporgesaugt, und die Verbrennungsproducte des Schwefels in Ammoniumsulfit resp. Sulfat übergeführt. Direct nach dem Anzünden der Gasflamme wird das trompetenförmige, unten etwa 75 mm, oben 18 mm weite Glasrohr *E* über dieselbe

---

[1]) Letheby, Chem. News 1863, Nr. 167, p. 73; Journ. für Gasbeleuchtung 1863, S. 353; Zeitschr. f. anal. Chem. 1863, S. 441; Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 98; Cl. Winkler, Industriegase, 2. Abth., S. 340.

t. Dieses Rohr mündet in den 350 mm langen und 112 mm weiten linder *C*, der auf dem Gestelle *FF* ruht und an beiden Enden lange und weite Rohransätze besitzt. In *C* werden durch den enden Einfluss der äusseren Luft das erzeugte Ammonsulfit und nebst einem Theile der Wasserdämpfe condensirt. Die übrigen nnungsproducte gelangen durch das 22 mm weite Rohr *D* in die Luft oder in einen Schornstein. Die Flamme des Brenners *G* regulirt, dass die obersten Spitzen der einzelnen Flämmchen elb erscheinen, damit zur vollkommenen Oxydation des Schwefels hige Temperatur vorhanden ist. In der Regel findet dies statt em stündlichen Consum von 30 Liter Gas; bei einem solchen tritt e zu vermeidende Russabscheidung in dem Trompetenrohr nicht ach dem Verbrauch von 600 bis 700 Liter Gas unterbricht man rsuch, spült nach dem Erkalten *E* und *C* in einen Messkolben lt bis zur Marke auf. Eine abgemessene Menge (etwa ein Viertel issigkeit) bringt man in ein Becherglas, versetzt bis zur stark Reaction mit einem Gemisch von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen rsäure, verdampft beinahe bis zur Trockne, treibt durch erneutes pfen mit Salzsäure die noch etwa vorhandene Salpetersäure aus lt mit Baryumchlorid.

. Verfahren von Evans[1]). Die zur Verbrennung des Gases le Luft wird zur Entfernung von vorhandenem Schwefelwasserstoff lie mit Kalilauge gefüllte Flasche *A*, Fig. 55 (a. f. S.), gesaugt und Raum *BB* geleitet. Dieser enthält einen Bunsenbrenner, welcher n in einem Experimentirgasmesser gemessenen, zu untersuchenden gase gespeist wird und ist mit einem Glasschieber versehen, um Zusammenstellung des Apparates das Anzünden der Flamme zu ichen. Die Verbrennungsproducte treten in ein Condensations- relches unten 50 mm weit ist, sich nach oben stark verjüngt und rt spiralig nach abwärts gewunden ist. Dasselbe befindet sich in asten *B* und tritt aus diesem nahe über dem Boden heraus. In ihlgefäss *B* wird durch ein bis fast auf den Boden reichendes Kühlwasser eingeleitet, welches oben durch ein seitliches Rohr abfliesst. Das Condensationsrohr mündet in die Waschflasche *C*, bis zu einer Höhe von 25 mm mit starker Ammoniakflüssigkeit ist und zur Absorption der Schweflig- resp. Schwefelsäure dient. n hier fortgeführten Ammonverbindungen werden in dem mit iteten Glasstücken gefüllten Cylinder *D* und in der leeren Flasche ickgehalten. Letztere ist durch ein Rohr mit dem Sauger *F* ver- , welcher behufs Regulirung mit einem Schraubenventil *G* ver- wird. Nach Verbrennung von 3 bis 5 cbm Gas spült man die Ge- , *D* und *E* in einen Messkolben aus, füllt bis zur Marke auf und t weiter wie bei der Methode von Letheby.

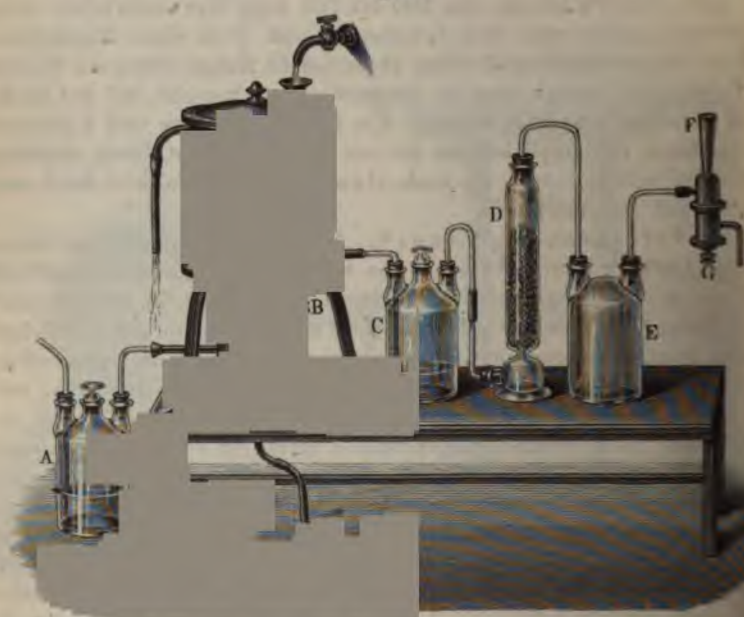
---

[1]) chilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung.

V. Methode von Drehschmidt. Ref. wendet seit längerer Zeit mit gutem Erfolge nachstehend beschriebenes Verfahren an, welches sich dem englischen und einem von Poleck [1]) beschriebenen anschliesst. Dasselbe besitzt vor dem früher von ihm ausschliesslich gebrauchten Valentin-Tieftrunk'schen den Vorzug, dass man keines sehr theuren häufig Reparaturen erfordernden, Platinapparates bedarf, abgesehen davon dass die letztere Methode den Schwefelgehalt in der Regel um 1,5 g pro 100 cbm Gas zu niedrig finden lässt.

Das zu untersuchende Leuchtgas wird in einem mit Mikrometerhahn versehenen Experimentirgasmesser gemessen und durch ein Glasrohr nach dem im Gehäuse A befindlichen Bunsenbrenner geleitet.

Fig. 55.



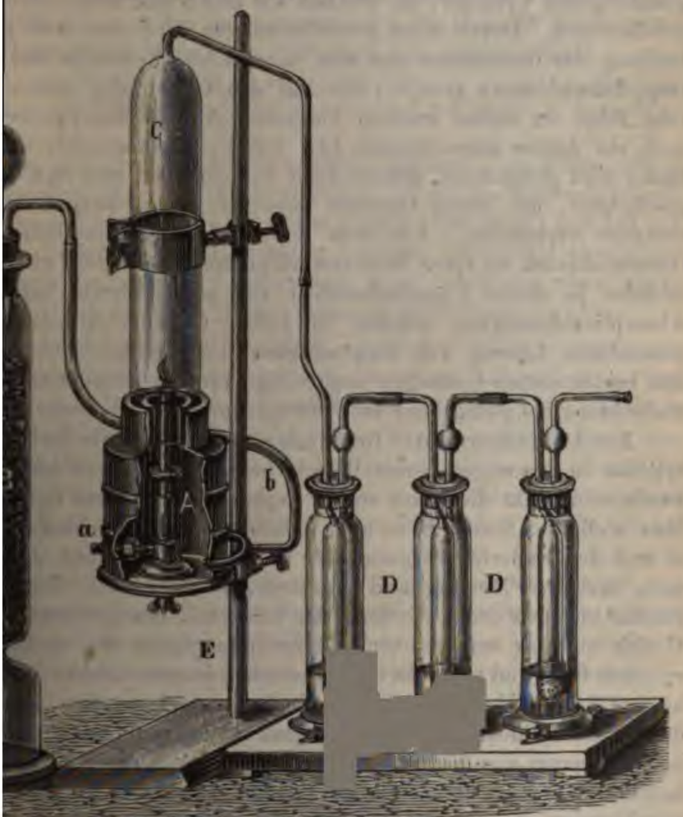
Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulirung seiner Luftzuführungsöffnungen eine verschiebbare Brennerhülse, welche so gestellt wird, dass die Flamme eben entleuchtet ist. Das Gaszuführungsrohr a des Brenners geht durch die Wand des cylindrischen Blechgehäuses A hindurch, wird darin festgelöthet und mit dem vom Gasmesser kommenden Glasrohre durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, damit noch eine gewisse Beweglichkeit des Apparates vorhanden ist. Das Gehäuse A besteht aus zwei in einander passenden Theilen. Der obere Theil kann

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 171.

nteren geschoben und mit ihm durch ein überliegendes breites
d dicht verbunden werden. In den unteren Theil münden
Oeffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres *b*, durch
ie Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den
itlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllten Cylinder
lurch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge
sche Bleilösung von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen

Fig. 56.



l dann durch einen Gummischlauch nach *A* weiter geleitet.
des oberen Theils von *A* hat eine kreisrunde Oeffnung, durch
Brennerröhre einige Centimeter hoch hindurchragt und trägt
aus Gusseisen, welche zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt
ls Abschluss gegen die äussere Luft für den sehr lose hinein-
Glascylinder *C* dient. *C* ist 5 cm weit und 32 cm lang und
inem breiten, ringförmigen, an einer Seite offenen Messing-

bande gehalten, welches durch eine Schraubvorrichtung fest zusar
gezogen werden kann. Das Band ist hinten mit einem Stifte ver
welcher in einer an dem Stative E verschiebbaren Muffe drehb
und durch eine kleine Schraube fest gestellt werden kann. Von C
ein oben angeschmolzenes, U-förmig gebogenes Rohr abwärts u
durch einen Glasschliff mit einem in den Absorptionscylinder D mi
den Rohre verbunden. Letzteres geht durch den in den Hals
eingeschliffenen Glasstopfen hindurch und erweitert sich zu einem
geschlossenen Cylinder, in welchen am Ende eine Reihe kleiner l
gebohrt sind. Durch diese Durchbohrungen wird eine sehr gross
theilung des Gasstromes und eine energische Absorption der Sch
resp. Schwefelsäure erzielt. Ein auf den Glasstopfen sitzendes
rohr führt zu einem zweiten ähnlichen Absorptionscylinder, w
noch ein dritter angeschlossen ist. Die Verbindungsrohre der d
linder sind gleich hoch, stehen dicht vor einander und sind durch
geschobene, mit etwas Glycerin benetzte, kurze Gummischläuc
einander verbunden. Von dem letzten Absorptionscylinder füh
Gummischlauch zu einer Wasserstrahlpumpe. Die drei Cylinder
mittelst je dreier Flügelschrauben auf einem Brette befestigt
Absorptionsflüssigkeit werden in jedem Cylinder 20 ccm einer
procentigen Lösung von Kaliumcarbonat verwendet, welchem r
den beiden ersten Cylindern noch einige Tropfen Brom hinzufügt,
vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt werde.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die drei Absor
cylinder in der angegebenen Weise, befestigt sie etwas locker a
Brette und senkt die schon vorher verbundenen inneren Cylinder
Man stellt das Stativ E so auf, dass die Glasrohrverbindung zw
A und den Experimentirgasmesser passt, steckt C durch das gel
noch drehbare Messingband hindurch, so dass nach Verrückun
Brettes mit den drei Cylindern der Glasschliff des Ableitungsrohr
C sich auf das emporstehende Einmündungsrohr des ersten Cy
schieben lässt und schraubt das Messingband unverrückbar fest; ve
hierauf das auf dem Tische stehende Gehäuse A mit dem Gasmess
dem Waschcylinder B, zündet die Flamme an, stellt sie auf einen
lichen Consum von 25 bis 30 Liter ein und setzt die Wasserstrahl
in Thätigkeit. Ist der Zeiger des Gasmessers an der vorgemerkten
angekommen, so hebt man A hoch, so dass C in die mit Quec
gefüllte Rinne eintaucht und schiebt einen tellerförmigen Träger
welcher an dem Stative E befestigt wird. Da die Luftpumpe
Flamme saugend wirkt, so muss letztere später regulirt werde
genug Verbrennungsluft in A hineingesaugt wird, erkennt man
scharfen Conturen, welche die Flamme in diesem Falle zeigt. Di
peratur des gemessenen Leuchtgases wird durch ein dicht beim Ga
aufgehängtes Thermometer bestimmt. Zu einer genauen Schwefel
mung sind 50 Liter Gas ausreichend. — Nach Beendigung des Ve

...rden die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt, indem ...n zuerst A senkt, dann C nach Lockerung des Halters hebt und die ...bsorptionscylinder vom Brette losschraubt. C und die Cylinder D ...rden in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salz... ...re angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit ver... ...nnter, heisser Baryumchloridlösung versetzt. Die gefundene Schwefel... ...nge wird auf 100 cbm Gas von 10° C. und 760 mm Barometerstand ...gerechnet. Hat man 50 Liter Gas zur Bestimmung verwendet und ...eichnet t die Temperatur des Gases, f die Tension des Wasserdampfes ... dieser Temperatur, B den Barometerstand, p das Gewicht des Baryum...ates, so beträgt die Menge des Schwefels S in 100 cbm Gas:

$$= 2000 \,.\, p \,.\, 0{,}13744 \times \frac{750{,}8}{283} \times \frac{273 + t}{B - f} = p\; 729{,}26 \times \frac{273 + t}{B - f}.$$

Trotzdem der vorstehend beschriebene Apparat [1]) in Folge seiner ...rohrverbindungen zerbrechlich erscheint, so ist die Zerbrechlichkeit ...einigermaassen vorsichtiger Behandlung doch nicht gross. Ref. hat mit ...m solchen Apparate mehrere Hundert Analysen ausgeführt ohne einen ...ch beklagen zu müssen. Ausserdem kann auch ein etwa abge...chenes Rohr mit geringem Kostenaufwand leicht ersetzt werden.

VI. Da die Schwefelbestimmungen, nach den oben beschriebenen ...hoden immerhin einen bedeutenden Aufwand an Zeit erfordern, hat ...n versucht das Verfahren in ein maassanalytisches umzugestalten. ...leitet z. B. Fairley [2]) die abgekühlten Verbrennungsproducte des ...chtgases behufs Oxydation der Schwefligsäure durch eine einprocen... Lösung von Wasserstoffsuperoxyd; die zurückgehaltene Schwefelsäure ... durch Alkali titrirt. Da das Wasserstoffsuperoxyd nur in saurer ...ng haltbar ist, so muss man die schon vorhandene freie Säure erst ... $^1/_{10}$-Normalammoniak neutralisiren. Es ist jedoch im Handel nur ...n hinreichend reines Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten; wenigstens ...es dem Ref. nicht möglich, in Folge der in der Lösung vorhandenen ...reinigungen eine scharfe Endreaction beim Titriren zu erhalten.

VII. Vernon-Harcourt [3]) hat schon vor längerer Zeit eine Methode ...geben, welche das Fällen und Wägen eines Niederschlages vermeidet. ...lbe ist eine colorimetrische und scheint nach Notizen in englischen ...Journalen in England Verbreitung gefunden zu haben, wozu vielleicht ...Umstand beigetragen hat, dass das Verfahren sowohl die Bestimmung ...Schwefelwasserstoffs wie des Gesammtschwefels gestattet, schnell aus...hren ist und daher eine leichte Controlle des Betriebes erlaubt.

---

1) Zu beziehen von Dr. R. Muencke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58, zum ...e von 65 Mark incl. Gehäuse zum Transport.

2) Journ. of Gas Lighting 1886, p. 1153.

3) Journ. of Gas Lighting 1876, p. 883; Winkler, Industriegase, II. Abth., ...42.

Harcourt leitet das Leuchtgas durch eine Lösung von Bleia
und vergleicht die durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachte B
färbung mit der einer andern Bleilösung von bestimmtem Bleis
gehalt; der nicht als Schwefelwasserstoff vorhandene Schwefel wird
Ueberleiten des Gases über erwärmtes, fein zertheiltes Platin (platin
Bimsstein) in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Fig. 57.



Die Bestimmung geschieht so, dass man das Gas aus dem Ha
in das Gefäss P treten lässt, welches platinirten Bimsstein enthält,
ohne zu erwärmen, in den Cylinder g' leitet. Dieser ist bis zu
Marke mit Bleiacetatlösung gefüllt und hat dieselbe Grösse wi
Cylinder g, welcher die Musterflüssigkeit enthält. Das Volumen
selben ist gleich dem in g' befindlichen und wird durch eine Mark
gezeigt. Es ist darin so viel Bleisulfid enthalten, dass die Menge

'025 g Schwefel entspricht. Diese Musterflüssigkeit wird dem in einer verschlossenen Flasche beigegeben, welche vor dem umgeschüttelt werden muss. Das durch g' strömende Gas den Aspirator A. Das dem letzteren entfliessende Wasser m Cylinder C gemessen und entspricht einem gleichen Volumen en Gases. C ist mit einer Theilung versehen, von welcher ein $^1/_{2000}$ Cubikfuss bedeutet. Man fährt mit dem Einleiten des ange fort, bis die Flüssigkeit in g' dieselbe Färbung wie in g bis ein bestimmtes, in C gemessenes Volumen Gas so viel gebildet hat, wie 0,0025 g Schwefel entspricht. Ist z. B. in er C bis zum 30. Theilstriche Wasser geflossen, so enthalten kfuss Gas 0,0025 g S in Form von Schwefelwasserstoff. Um die g und g' recht deutlich zu machen, wird hinter denselben ein pierschirm B aufgestellt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes ihr 14 Liter in der Stunde betragen; dieselbe ist erreicht, Einstellen des Hahnes h und vor Ausführung des Versuches m Ableitungsrohre vor P ausströmende, angezündete Gas eine nge von 25 mm hat.

Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes erwärmt man P untergestellte, von einem Umhüllungscylinder gegen Luftzug Flamme. Nach Harcourt muss man wegen der unvoll- Umwandlung 7 bis 8 g Schwefel pro 100 Cubikfuss Gas dem Resultate hinzu addiren.

oniak. Die Bestimmung geschieht maassanalytisch, indem as durch titrirte Schwefelsäure strömen lässt und den Ueber- angewendeten Säure durch Alkali zurücktitrirt. Da im ge- Leuchtgase nur geringe Mengen Ammoniak vorkommen, so ein grösseres Volumen Gas, 100 Liter, und eine sehr ver- ure, $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure, zur Untersuchung verwenden. isten Fällen werden 2 bis 5 cm zur Absorption genügen. Man elben in einen etwa 2 cm weiten und 25 cm hohen Absorptions- lässt das Gas vermittelst eines, bis fast zum Boden reichen- lich dünnen Glasrohres mit einer Geschwindigkeit von 15 er in der Stunde durch die mit etwas Wasser versetzte Säure und misst dasselbe direct in einem Experimentirgasmesser. ist mit einem selbstthätigen Absperrungshahn versehen, welcher n Durchgange von 100 Liter in Wirksamkeit tritt. Man spült Inhalt des Cylinders in ein kleines Becherglas, erhitzt, um xyd auszutreiben, zum Sieden [1]), färbt nach dem Erkalten mit ropfen Rosolsäure und titrirt die überschüssige Säure zurück. -Normalschwefelsäure entspricht 0,85 g Ammoniak auf 100 cbm hnet.

Anwendung von Dimethylorange als Indicator ist das Erhitzen nicht l.

Cyan. Der qualitative Nachweis dieses Gases w durchleiten eines grösseren Volumens Gas durch concent Natronlauge bewirkt; man fügt dann eine Eisenoxyd ent oxydullösung hinzu, schüttelt um und säuert mit Salzsäure wart von Cyan hinterbleibt ein blauer Niederschlag von Eis

Quantitativ lässt sich das Cyan bestimmen, i grösseres Volumen des Gases, welches man vorher durch von Ammoniak befreit hat, über Natronkalk leitet, d Verbrennungsofen erhitzt und das gebildete Ammoniak b

Kohlendioxyd. Zur Bestimmung desselben diene von Rüdorff und Cl. Winkler, deren Handhabung S. 15

Fig. 58.



ist (selbstv hier das v leiten des Schwefelw birendes M

Vielfach findet auc von Oec welcher und leicht stattet, je genaue R wie die be wähnten A selbe (Fig aus zwei verbunden Das obere t laturen; in Thermome fen, desse Gefäss hi rend die a einfach dur hahn verse zu einer R in welche Ende eine manometer Das untere dem oberen durch einen engen Hals verbunden, welcher e Stöpsel verschliessbare Durchbohrung hat. Bis zu der

[1]) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung,

st der Apparat mit einer Auflösung von ungefähr 16 g Kalium-
d gefüllt. Dieselbe muss vor dem Gebrauche einige Mal mit
as geschüttelt werden, um die Absorptionsfähigkeit für die
Bestandtheile des Gases aufzuheben. Bei Beginn des Versuches
man den mittleren Stöpsel, nimmt das Manometer ab, verbindet
shahn mit der Gasleitung, lässt rasch ungefähr 3 Liter Gas durch
parat strömen, steckt den Stöpsel wieder ein und schliesst den
Um den Druck auszugleichen, dreht man den Hahn einige Mal
schreitet nach dem vorherigen Ablesen der Temperatur zur
ion. Man fasst den Apparat mit einem dicken wollenen Lappen
Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden und benetzt durch
s Neigen die Wände des oberen Gefässes mit Kalilauge. Nach
Minuten setzt man das Manometer ein und stellt durch Drehen
nes die Verbindung mit dem Innern des Apparates her. Die
s Manometers ist so getheilt, dass man aus der Niveaudifferenz
ksilberstandes direct den Procentgehalt an Kohlendioxyd ablesen
Ist das Thermometer gestiegen, so muss man für jeden Grad
turerhöhung $^1/_2$ Proc. dem gefundenen Resultate hinzufügen.

Leuchtkraft. Zur Ermittelung der Leuchtkraft verbrennt man
immtes Volumen Leuchtgas in einem Brenner von vorgeschriebe-
n und vergleicht die erzeugte Flamme in Bezug auf ihre Leucht-
it einer anderen als Lichteinheit (Normalflamme) dienenden
elle. Diese Vergleichung oder Messung wird mit Hülfe der
neter ausgeführt.

chteinheit oder Normalflamme. Ein allgemein gültiges
ass oder eine Lichteinheit ist bis jetzt nicht vorhanden. Alle
benutzten Flammen sind mehr oder weniger unvollkommen und
häufig nur in sehr geringem Maasse der an eine Lichteinheit
nden Anforderung, nämlich dass dieselbe zu jeder Zeit und an
rte unveränderlich wieder herzustellen sei. Am häufigsten ver-
man als Lichtmaass die Flamme der Kerzen oder der Carcellampe
jedoch ausschliesslich in Frankreich), und unter gewissen Bedin-
auch Leuchtgasflammen selbst. Während in England nur eine
Kerzenart gebraucht wird, welche ganz bestimmten Bedingungen
muss, sind in Deutschland die Vorschriften in Betreff der zu ver-
den Kerzen sehr mannigfaltig und noch dazu häufig sehr mangelhaft.
letzten Jahren hat der Verein der deutschen Gas- und Wasser-
ner eine Uebereinstimmung zu erzielen gesucht und eine später
reibende Paraffinkerze als Vereinskerze angenommen. Die Kerzen
wie die Carcellampe sind jedoch nicht constant in ihrer Licht-
sondern mehr oder weniger grossen Schwankungen unterworfen,
die von v. Hefner-Alteneck in neuester Zeit angegebene
cetatlampe, welche der an ein Lichtmaass zu stellenden An-
g der Constanz und leichten Reproducirbarkeit am besten von

allen vorgeschlagenen Lichtquellen genügt, sich in Deutschland rasc Verbreitung verschafft hat und die Kerze ganz zu verdrängen schein

Englische Wallrath- oder Spermacetikerze (Londo Standard Spermaceti Candle). Dieselbe ist aus Wallrath hergestellt un hat einen Docht, welcher aus drei Strängen mit je 17 baumwollene Fäden zusammengeflochten ist. Die Dicke der Kerze beträgt am ober Ende 20 und am unteren 21 mm; sechs Stück von derselben sollen au ein Pfund gehen. Die normale Flammenhöhe ist $1^3/_4''$ engl. (44,5 mm bei einem stündlichen Consum von 120 Grains (= 7,78 g) Wallrath Letzterer ist jedoch nicht constant, sondern grösseren oder geringere Schwankungen ausgesetzt; es ist daher für den Gebrauch der Kerze di Vorschrift hinzugefügt, dass der Consum beim Photometriren nicht grösse als 126 und nicht kleiner als 114 Grains sein soll. Bleibt derselbe inne halb dieser Grenzen, so soll die Lichtstärke proportional dem Verbrauch der Kerze gerechnet und eine darauf bezügliche Correctur der gemessene Lichtstärke der Leuchtgasflamme vorgenommen werden; im andere Falle ist die Beobachtung zu verwerfen.

Bei den photometrischen Messungen in England wird daher währe der Beobachtungszeit der Materialverbrauch der Kerze mitbestimmt. Am häufigsten benutzt man dazu die Kerzenwage von Keates[1]) (Fig. 59) Der Kerzenhalter J, in welchem man die Normalkerze in der gewünschte Höhe durch die Schraube K befestigt, wird vermittelst der Stahlarme L von der Schneide F des ungleicharmigen Wagebalkens A getragen. An dem langen Arm von A ist ein verschiebbares Gewicht E angebracht dasselbe wird, nachdem die Kerze angezündet und in normales Brenne gekommen ist, so weit langsam nach der Mitte zu verschoben, dass de sich vor der Scala D bewegende Zeiger C nach rechts ausschlägt. Ein zu starkes Heben des langen Armes von A wird durch die an seine Ende angebrachte Arretirung G verhindert. Mit dem Abbrennen de Kerze vermindert sich das Gewicht derselben, und der Zeiger C nähe sich wieder dem Nullpunkt von D. Ist dieser erreicht, so notirt ma diesen Zeitpunkt, indem man eine Secundenuhr in Thätigkeit setzt, u beginnt die Beobachtung über den Consum der Kerze und die photo metrischen Messungen. Nach Beendigung der letzteren löscht man di Kerzenflamme, liest die zu den Messungen gebrauchte Zeit ab und be stimmt den Consum der Kerze während dieser Zeit, indem man di Schale N mit Gewichten so weit belastet, bis der Zeiger C wieder a Null zeigt. Das aufgelegte Gewicht ist gleich dem verbrannten Kerze material während der Beobachtungszeit. Die ganze Vorrichtung wi fest an dem einen Ende eines Photometers angebracht.

Die Wallrathkerze wird in London resp. England beim Phot metriren frei brennend verwendet. Die vorkommenden Schwankung

---

[1]) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, S. 209; Fische Chemische Technologie der Brennstoffe, S. 71.

lammenhöhe und in Folge dessen auch in der Lichtstärke sucht ch die auf den Consum der Kerze Bezug nehmenden Correctionen ensiren. Bei einer bestimmten gleichbleibenden Flammenhöhe e ist die Lichtstärke der Kerzenflamme wenig veränderlich und ische Zwecke hinreichend constant. Es würde aber allzuviel Zeit uch nehmen, wenn man eine bestimmte Flammenhöhe bei einer nenden Kerze abwarten wollte, da die Flamme nur selten gerade hoch ist; ausserdem würde in diesem Falle auch die Lichtlung beeinflusst werden durch die nicht gleichbleibende, sondern

Fig. 59.



ler weniger geneigte Stellung des Dochtes. Man stellt daher, neistens in Deutschland, so auch in Berlin, gebräuchlich ist, die hte Flammenhöhe von 44,5 mm am besten her, indem man die icht frei brennen lässt, sondern den Docht putzt. Man schneidet im vollen Brennen begriffenen Kerze den Docht so weit ab, dass nme zunächst eine etwas geringere Höhe zeigt, wartet dann, bis verlangte Höhe erreicht hat, und photometrirt während dieses eit andauernden Zustandes. Der Docht soll dabei ganz aufrecht Nach Untersuchungen von Rüdorff[1]) ist die Veränderlichkeit ichtstärke unter diesen Bedingungen sehr gering.

urnal für Gasbeleuchtung 1869, S. 577.

Um die Flammenhöhe bequem messen zu können, ist m
Kerzenhalter ein verstellbarer Stift verbunden, welcher zwei feine
spitzen in der verlangten Entfernung (44,5 mm) trägt (Fig. 60
untere Spitze wird so gestellt, dass sie genau auf den untersten Th
Flamme zeigt. Als solcher wird die Stelle angesehen, an welch
blaue Theil der Flamme am Docht beginnt und denselben berühr
selbe ist leicht kenntlich an dem hier beginnenden Schwarzwerd

Fig. 60.



Dochtes. Sobald die Spitze der Flamme di
Metallspitze berührt oder in dieselbe Hori
ebene gelangt, werden die photometrische
sungen vorgenommen.

Von G. Krüss ist im Journal für Gasb
tung 1883, Seite 717 ein brauchbares op
Flammenmaass angegeben worden, auf
hiermit verwiesen wird.

Eine gute Controlle, ob die vorhin beschri
Wallrathkerzen oder auch die sonst gebra
Kerzensorten aus einem in der Zusammens
möglichst gleichbleibenden Material her
sind, liefert die Bestimmung des Schmelz
des Erstarrungspunktes, welche nach d
Rüdorff[1]) angegebenen Methode ausgeführ
In ein Glaskölbchen von 150 bis 200 ccm
bringt man soviel Kerzensubstanz, dass d
zu $^2/_3$ gefüllt ist, und bewirkt durch Eintau
Wasser von 60 bis 80° das Schmelzen. N
dieses erfolgt ist, wird das Gefäss aus den
ser entfernt, ein empfindliches Thermomet
getaucht und unter fortwährendem Umrühr
Sinken der Temperatur beobachtet. Die
ratur, auf welcher das Thermometer längere Zeit stehen bleibt, w
Erstarrungspunkt betrachtet. Bei der Wallrathkerze liegt derse
43,5 bis 44,5°.

Die Paraffinkerze des Vereins der Gas- und Wa
fachmänner ist aus Paraffin von einem Erstarrungspunkte nich
55° C. hergestellt. Sie hat einen Durchmesser von 20 mm und
lang, dass sechs Kerzen 500 g wiegen. Der Docht soll möglichst
förmig aus 24 baumwollenen Fäden hergestellt sein; 1 m desselb
im trockenen Zustande 0,668 g wiegen. Die Flammenhöhe b
Messungen soll 50 mm betragen.

Anfänglich hatte man die Bedingung aufgestellt, dass nur
brennende, nicht geputzte Flamme, und zwar während der Zeit, i
cher sie gerade die Höhe von 50 mm zeigte, zu Messungen zu ver

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1869, S. 581.

später hat man aber von dieser schwierig zu erfüllenden Vorschrift tand genommen und das Putzen des Dochtes gestattet. Nach den uchen von Rüdorff[1]) zeigt diese Kerze jedoch eine nicht genügende stanz der Lichtstärke und steht darin der Wallrath- und der Münier Stearinkerze nach. Der Grund dafür dürfte vorzugsweise in der haffenheit des dünnen Dochtes der Paraffinkerze zu suchen sein, da geringste Ungleichheit von viel erheblicherem Einflusse ist als bei em Dochte.

Die Münchener Stearinkerze[1]) soll in der Stunde 10,2 bis g Material bei 52 mm Flammenhöhe verzehren und aus einem rin von 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff angefertigt sein.

Die Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck[2]). Bei der ylacetatlampe ist der Einfluss des Dochtes ein äusserst geringer; es l ein Brennmaterial, Amylacetat, verwendet, welches eine in immer cher Qualität und ziemlich billig zu beschaffende, einheitliche, cheche Verbindung darstellt. Ausserdem bleibt die Flammenhöhe der npe, nachdem sie einige Zeit gebrannt hat, lange constant. Es ist er der Vorschlag Hefner-Alteneck's als ein bedeutender Fortritt in der Beschaffung eines Lichtmaasses zu bezeichnen, da derse den an ein solches zu stellenden Bedingungen, Constanz und leichte roducirbarkeit, am vollkommensten von allen bis jetzt empfohlenen teln Genüge leistet. Eine Unannehmlichkeit, welche jedoch nicht so r ins Gewicht fällt, ist die grosse Empfindlichkeit der Flamme gegen chütterung und selbst geringen Luftzug. Ausserdem hat die Spitze Flamme nicht so deutliche Conturen wie bei den Kerzen. Diesem elstande kann theilweise dadurch abgeholfen werden, dass man den len Theil der Flamme durch irgend eine Vorrichtung abblendet und Spitze dadurch dem Auge leichter erkennbar macht.

Nach dem Vorschlage von Hefner-Alteneck „ist die Lichteinheit Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Quernitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem, mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollnmen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des chtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden nessen".

Eine nach dieser Vorschrift hergestellte Lampe ist in den nachzenden Figg. 61 u. 62 (a. f. S.) im Verticalschnitt und Grundriss in ber Grösse abgebildet.

Die Flammenhöhe ist bezeichnet durch die Visirlinie über die den Kanten *a* und *b*. Sie wird eingestellt, indem man durch die

---

[1]) Schilling, Journal für Gasbeleuchtung 1877, S. 190 und Handbuch, Aufl., S. 206.

[2]) Journal für Gasbeleuchtung 1883, S. 880; 1884, S. 73, 766. C. Blatt f. ktrotechnik 5, 65; Elektrotechnische Zeitschrift 5, 20.

Flammenspitze nach den von der Flamme hell beschienenen Kant
und *b* visirt und durch Drehen der Scheibe *S* die Flammenhöh
regulirt, dass die Spitze des hellen Kerns der Flamme, welche
$^1/_2$ mm unter der äussersten Spitze eines nur halbleuchtenden, den
umgebenden Saumes auftritt, von unten her die Visirlinie berührt.
beiden der Flamme zugekehrten Kanten *a* und *b* werden blank geha

Der Docht ist aus groben, weichen Baumwollenfäden hergestellt
hat hinsichtlich seiner inneren Beschaffenheit nur den Bedingunge
entsprechen, dass er das Dochtröhrchen ganz und sicher ausfüllt und
er den Brennstoff im Ueberschuss über die verbrennende Menge em
zusaugen im Stande ist. Aus diesem Grunde darf er nicht zu stark
das Dochtröhrchen eingepresst sein. Es lassen diese Bedingungen e
ziemlich weiten Spielraum zu, innerhalb dessen die Beschaffenheit

Fig. 61.

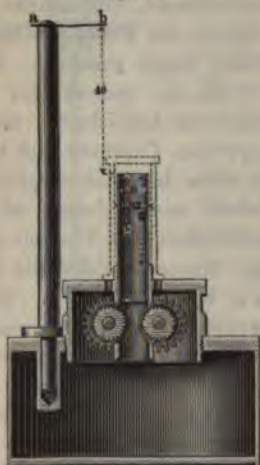


Fig. 62.



Dochtes ganz gleichgültig ist. Man braucht in diesem Punkte dar
nicht übermässig ängstlich zu sein, weil ein Versehen oder ein Feh
darin sich in einem Auf- und Abgehen der Flammenspitze anzeigt, a
leicht erkannt und vermieden werden kann. — Man stellt den Do
am einfachsten her aus einzelnen Fäden, am besten von sogenann
Lunten oder Dochtgarnen, einem groben sehr weichen Baumwoll
gespinnst, oder auch aus einer entsprechenden Anzahl gewöhnlich
dicker und weicher Baumwollenfäden. — Die einzelnen Fäden werd
ohne weitere Verflechtung oder Umstrickung zu einem Strange paral
zusammengelegt, bis zu einem Gesammtdurchmesser, welcher sich n
leicht bis zu dem Durchmesser des Dochtröhrchens (8 mm) zusamm
drücken lässt. Umstrickte, in der richtigen Stärke von vorn herein h
gestellte Dochte kann man aber, wo solche zu bekommen sind,
grösseren Bequemlichkeit wegen ebenfalls verwenden. Dieselben folg

: sicherer der Drehung der gezahnten Rädchen beim Reguliren der tstellung.

Das ebene Abschneiden des Dochtes bewerkstelligt man am besten feuchtem Zustande desselben mittelst einer scharfen gebogenen :re, indem man den Docht etwas in die Höhe schraubt, die einzelnen n ein wenig ausbreitet und dann sie einzeln so lange zuschneidet, ach wiederholtem Zurückziehen in die Ebene der Rohrmündung die ıtlichen Enden gleiche Länge zeigen.

Die Menge des in der Lampe enthaltenen Brennstoffs ist gleichgültig, nge nur der Docht mit allen seinen Fäden in dieselbe eintaucht.

Das Dochtröhrchen ist aus Neusilber hergestellt und in die Lampe passend eingesteckt, so dass man es sowohl herumdrehen, als auch len Fall einer Beschädigung auswechseln kann. Beim Einsetzen lben ist zu beachten, dass es fest unten auf dem betreffenden tze steht, weil sonst das Flammenmaass unrichtig zeigen würde. — Zeit zu Zeit ist das Dochtröhrchen von einem sich darauf absetzen- oraunen, dickflüssigem Rückstande zu reinigen, was am besten ge- ht, so lange das Röhrchen heiss ist.

Die Leuchtkraft der Flamme ist nur dann die normale, wenn die eschriebene Flammenhöhe vorhanden ist. Um diese aber dauernd len zu können, muss die Lampe in vollkommen ruhiger Luft brennen. ıt auch zu bemerken, dass sich Bewegungen in der umgebenden Luft er durch ein periodisches Auf- und Abgehen der Flammenspitze, als h ein seitliches Ausbiegen der Flamme erkennbar machen. Für ueste Einstellung der Flammenhöhe soll die Lampe nicht nur absolut rei, sondern auch vor jeder Erschütterung geschützt aufgestellt sein. st die in einem Gebäude vorkommenden Erschütterungen zeigen sich ler Flamme durch ein geringes Auf- und Abtanzen der Spitze. Man l anfänglich einige Schwierigkeiten darin finden, die Flamme zum gen Brennen zu bringen, um so mehr müssen die oben angeführten schriften beachtet werden.

Die Luftlöcher *m* und *n*, welche zu beiden Seiten des Dochtröhrchens ebracht sind, dürfen nicht verstopft sein.

Die Temperatur der umgebenden Luft ist nur von Einfluss auf die htstellung und zwar in dem Sinne, dass eine höhere Lufttemperatur tiefere Stellung des Dochtes bei der gleichen Flammenhöhe bedingt.

Auf die Leuchtkraft der Flamme ist die Verschiedenheit der Docht- lung, bei welcher die constante Flammenhöhe eintritt, ohne bemerk- en Einfluss.

In wie weit der Luftdruck die Leuchtkraft beeinflusst, ist noch ht festgestellt. Von sehr beträchtlichem Einfluss ist aber der Grad Reinheit der Luft; der Beobachtungsraum sollte nach jeder Messung iftet werden.

Die Grösse der oben definirten Lichteinheit, verglichen mit einer ıer bestehenden, ist gleich der mittleren Leuchtkraft einer englischen

Spermaceti-Normalkerze von Sugg, d. h. bei einer Flammenhöhe selben von etwa 43 mm, welche von der Stelle, wo der Kerzen schwarz zu werden beginnt, bis zur höchsten Flammenspitze zu messe

Carcel-Lampe[1]). In Frankreich wird auf den Vorschlag Dumas und Regnault die Flamme der Carcellampe, welche mit gespeist wird und einen runden Docht hat, als Lichteinheit bei photometrischen Messungen benutzt. Die Maassverhältnisse der La bezw. des Brenners (Bec Carcel) sind folgende, bestimmt vorgeschrie

Aeusserer Durchmesser des Dochtrohres	23,5
Innerer Durchmesser des Dochtrohres (oder des inneren Luftzugrohres)	17,0
Durchmesser des äusseren Luftzugrohres	45,5
Höhe des Glascylinders	290,0
Entfernung der Verengung des Cylinders vom Fusse desselben	61,0
Aeusserer Durchmesser des Cylinders unmittelbar unter der Verengung	47,0
Aeusserer Durchmesser des Cylinders am oberen Ende . . .	34,0
Mittlere Dicke des Glases	2,0

Als Docht soll ein unter dem Namen Leuchtthurmdocht bekan gebraucht werden, welcher aus 75 Fäden geflochten ist und tro pro Decimeter 3,6 g wiegt. Derselbe soll im trockenen Zustande wendet und muss daher an einem trockenen Orte oder in einer Bü aufbewahrt werden, welche in einem Doppelboden behufs Wegna der Feuchtigkeit gebrannten Kalk enthält. Zum jedesmaligen brauche setzt man einen neuen Docht ein, schneidet denselben s über dem Dochtrohre ab, füllt die Lampe bis zur Gallerie mit pumpt das Oel auf, zündet an, nachdem man den Docht 5 bis 6 mm dem Rohre herausgeschraubt hat, und setzt den Cylinder auf. Um den Oelconsum zu reguliren, wird der Docht noch mehr emporgeschr so dass derselbe 10 mm hoch frei aus der Dochtröhre hervorragt, der Cylinder so gestellt, dass sich seine Verengung 7 mm über Dochtende befindet. Um letztere Einstellung bequem ausführe können, ist mit dem Dochthalter eine Messvorrichtung mit zwei Sp angebracht. Die untere Spitze wird auf das Dochtende eingestellt, rend man den Cylinder so verrückt, dass eine an demselben angeb Marke mit der oberen Spitze zusammenfällt. Die Lichtstärke der L soll als normal betrachtet werden, wenn letztere genau 42 g Oel i Stunde verbraucht. Man erreicht dies annähernd durch eine trägliche geringe Verschiebung des Dochtes. Ist der Consum der L nicht genau 42 g, hält sich derselbe aber zwischen 40 und 44 g, nach den Versuchen von Audouin und Bérard das Verhältniss zw dem Oelconsum und der entwickelten Helligkeit nahezu constan

[1]) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., Journal für Gasbeleuchtung 1877, S. 190.

(6,3 mm) breiten, Spalt fallende Licht als Lichteinheit benutzt. De behauptet, dass bei gleichbleibender Höhe der Argandflamme, (76 mm) und bei richtiger Einstellung des Spaltes auf den lichtst Theil der Flamme, die durchfallende Lichtmenge genügend constant um für praktische Zwecke brauchbar zu sein. Sie entspreche ge jenigen von zwei englischen Wallrathkerzen, selbst wenn die kraft des verbrannten Leuchtgases zwischen 15 bis 35 Kerzen sc

Nach den Untersuchungen von Rüdorff und einer Commiss Vereins deutscher Gas- und Wasserfachmänner [1]) ist diese Beh nicht zutreffend, und die Verbreitung, welche die Methven'sc richtung in England gefunden hat, nicht gerechtfertigt.

Photorheometer von Giroud. Grösseren Anspruch auf G keit als Normallicht kann die von Giroud [2]) vorgeschlagene, un ger benutzte, mit Hülfe seines Photorheometers erzeugte Flamm Einlochgasbrenners erheben. Das Photorheometer dient dazu, d men des aus einem Einlochbrenner strömenden Gases und mit die Höhe der erzeugten Gasflamme für längere Zeit constant halten. Dasselbe ist in Fig. 64 veranschaulicht. Das Gas tritt Raum E, umspült das Rohr a', passirt die Oeffnung D, durch w hindurchgeht und sich dort conisch verjüngt, kommt durch ein darüber liegende Oeffnung und gelangt unter die aus leichtem blech hergestellte Glocke d. Das Rohr a' mündet oberhalb der G und ist in seinem dünneren Theile a fest mit d verbunden; der messer der Anschliessungsfläche ist genau gleich dem inneren messer von a'. Die Weite der Oeffnung D ist ebenfalls gle lichten Weite von a'. Die Glocke d und das Rohr a' tauchen Glycerin, sind dadurch unten abgesperrt und schwimmen dar Glocke d ist in ihrer Decke mit einer kleinen runden Oeffnung sehen, durch welche das Gas weiter strömt und schliesslich zum Br gelangt. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch die Oe strömt, ist abhängig von dem Unterschiede des Gasdruckes u und oberhalb der Glocke. In dem Raume E übt der wechselnde E druck des Gases keinen bewegenden Einfluss auf die Röhre a' a dern äussert sich nur durch ein Steigen oder Fallen des Glycerin halb a'. Die Fläche des Glycerins in F ist als constant zu bet weil der Querschnitt von a' im Verhältniss zu dem von E als ve dend klein zu betrachten ist. Bezeichnet P den Druck unter de auf die Einheit der Oberfläche S, und ist s, die Fläche welche a Glocke d verbindet, gleich der lichten Weite von a', so ist unten nach oben wirkende Kraft $= P\,(S - s)$. Von oben nac wirkt der Gasdruck über der Glocke d, welcher grösstentheils

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1880, S. 217, 330, 380, 465.

[2]) Journal für Gasbeleuchtung 1874, S. 129, 159; 1880, S. 700. „Traité de la Pression" 1873. Schilling, Handbuch, S. 203. Fischer, C Technologie der Brennstoffe, S. 93.

Fig. 64.



von dem Widerstande beim Ausfluss des Gases aus der Brenneröffnung und sich durch die Glocke d auf die Röhre a' bis zur Glycerinsäule darin fortpflanzt. Derselbe ist gleich $P'(S - s)$. Ausserdem äussert noch das Gewicht π der Glocke eine nach unten wirkende Kraft.

Der Gleichgewichtszustand der Glocke wird daher durch die Gleichung ausgedrückt:

$$P(S - s) = P'(S - s) + \pi.$$

Der Ueberdruck, welcher an der Oeffnung o in der Glocke d herrscht, ist mithin

$$P - P' = \frac{\pi}{S - s}.$$

Da π, S und s constant sind, so ist auch der Ueberdruck constant.

Wird derselbe momentan stärker, so hebt sich die Glocke d und mit ihr der Conus an a', welcher dann die Oeffnung D mehr verschliesst; es strömt weniger Gas zu, und es tritt erst dann wieder Gleichgewicht ein, wenn die normale Druckdifferenz wieder hergestellt ist.

Wird der Ueberdruck momentan schwächer, so findet eine entgegengesetzte Bewegung statt. Bei diesem sich derartig selbstständig erhaltenden Gleichgewichtszustande ist das Ausströmungsquantum des Gases von der Weite der Ausströmungsöffnung *o* in der Glocke *d* und vom specifischen Gewichte des Gases abhängig. Wird die Ausströmungsöffnung und die Art des Gases nicht verändert, so bleibt auch das Volumen des ausströmenden Gases unveränderlich.

Um den Consum des Brenners *P* verschieden einstellen zu können, ist das U-Rohr *H* mit Hahn *T* und Handgriff *R* angebracht. Der eine Schenkel *H* mündet unter der Glocke *d*, der andere Schenkel steht durch die Oeffnung *J* mit dem Raume oberhalb der Glocke in Verbindung. Oeffnet man den Hahn *T* durch Drehung, so strömt ein Theil des Gases, ohne die Oeffnung *o* zu passiren, in den Raum oberhalb der Glocke, wodurch dieselbe Wirkung erzielt wird, als ob man die Oeffnung *o* in der Glocke *d* vergrössert hätte. Der Consum des Brenners *P* wächst daher und lässt sich durch Einstellung von *T* beliebig feststellen.

Giroud hat festgestellt, 1) dass bei gleichem Gase und gleicher Brenneröffnung die Flammenhöhe des Einlochbrenners direct proportional dem Consum ist, 2) dass für verschiedenes Gas und gleiche Flammenhöhe der Consum im umgekehrten Verhältniss zur Leuchtkraft des Gases steht und 3) dass bei Gasen verschiedener Leuchtkraft die Lichtintensität der Flamme eines Einlochbrenners von bestimmter Höhe constant bleibt, wenn auch die Leuchtkraft des Gases um 15 Proc. auf und ab schwankt. Giroud schlug daher vor, als Lichteinheit bei photometrischen Messungen die 67,5 mm hohe Flamme eines Einlochgasbrenners von 1 mm Weite zu verwenden. Eine Flamme von dieser Höhe entwickelt eine constante Helligkeit, welche gleich $^1/_{10}$ derjenigen eines Carcelbrenners ist und annähernd gleich der einer Wallrathkerze (0,96). Die Flammenhöhe lässt sich leicht mit Hülfe des Photorheometers einstellen und constant erhalten. Die verlangte Höhe wird durch den Draht *V* markirt.

Vergleichung der verschiedenen Normalflammen in Bezug auf ihre Lichtstärke. Aus Schilling's Handbuch für Gasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 214 ist die folgende Tabelle entnommen, welche angiebt wie viele der verschiedenen Normalflammen nöthig sind, um die gleiche Leuchtkraft herzustellen.

Kerze des Vereins der deutschen Gasfachmänner	Münchener Kerze	Englische Spermacetikerze	Pariser Carcellampe
1000	887	977	102
1128	1000	1102	115
1023	907	1000	104
9826	8715	9600	1000

ud'sche Einheit ist gleich $^1/_{10}$ Carcel, oder 0,983 Vereins-
r 0,96 Wallrathkerze.

Hefner-Alteneck'sche Amylacetatflamme ist gleich einer
Wallrathkerze von 43 mm Flammenhöhe. Nach den Messun-
leferenten ist sie gleich 0,965 Wallrathkerze, wenn diese bei
len Flammenhöhe von 44,5 gemessen wird.

nner. In Betreff der zu den photometrischen Versuchen zu
den Leuchtgasbrenner herrscht in Deutschland eine grosse
tigkeit und Willkür. Ausserdem sind die Vorschriften über
uction des bei den Untersuchungen zu gebrauchenden Brenners
sehr mangelhaft und bewegen sich in den allgemeinen Aus-
rgand- oder Schnittbrenner, ohne nähere Angabe der Grössen-
se. Der stündliche Verbrauch an Leuchtgas ist ebenfalls nicht
sig; so werden z. B. in Berlin 150 Liter zu Messungen ver-
Cöln dagegen 170 Liter pro Stunde. Im Allgemeinen sollte
sowohl den Ansprüchen des Consumenten wie des Producenten
werden, einen Brenner verwenden, welcher für die betreffende
Leuchtgases die vortheilhafteste Lichtentwickelung ermöglicht, allgemein käuflich ist und sich ohne Schwierigkeit auch vom grossen Publicum verwenden lässt. Für einen solchen Normalbrenner, welcher zu photometrischen Messungen verwandt wird, sind genau die Grössenverhältnisse und der stündliche Gasverbrauch festzusetzen. Am meisten werden Argandbrenner, seltener Schnittbrenner angewendet; in England und in Paris sind bestimmte Brenner vorgeschrieben.

Fig. 65.



Sugg's London Argand Nr. 1[1]) wird in England zur Untersuchung des gewöhnlichen 16-Kerzen-Gases verwendet. Derselbe (Fig. 65) ist ein Argandbrenner mit Specksteinbrennerkörper, welchem das Gas durch drei gekrümmte Röhren *A* von dem eigentlichen Gaszuströmungsrohr zugeführt wird.

ind folgende Grössenverhältnisse vorgeschrieben:

ser der Röhren *A*, welche das in den Brennerkörper führen .	0,08 Zoll engl.	= 2,03 mm
Durchmesser der ringförmigen cksteinkammer *s*	0,84 „ „	= 21,33 „
)urchmesser derselben	0,48 „ „	= 12,19 „
er Löcher von *s*	24	

———

hilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 198.

Durchmesser der Löcher	0,045 Zoll engl.	=	1,14
Innerer Durchmesser des Conus *c* unten	1,5 „ „	=	38,10
„ „ „ „ oben	1,08 „ „	=	27,43
Höhe der Oberkante des Conus und des Brennerkörpers über dem Boden der Gallerie *B*	0,75 „ „	=	19,5
Höhe des Glascylinders	6,0 „ „	=	152
Durchmesser des Glascylinders	$1^7/_8$ „ „	=	47

Für Cannelgas ist der Normalbrenner ein Schnittbrenner folgenden Dimensionen:

Fig. 66.



Aeusserer Durchmesser des Speckstein-Brennerkopfes	0,31 Zoll	=	7,78
Innerer Durchmesser des Speckstein-Brennerkopfes	0,17 „	=	4,32
Weite des Schnittes . . .	0,02 „	=	0,51
Tiefe „ „ . . .	0,15 „	=	381

Alle officiellen englischen Lichtmessungen den mit einem Gasverbrauch von 5 Cubi (142 Liter) pro Stunde angestellt.

In Paris wurde im Jahre 1860 von Regn und **Dumas** auf Grund der Versuche von Aud und **Bérard** ein **Porcellan-Argandbrenner** **Bengel**[1]) mit 30 Löchern und mit Korb als Nor brenner für die amtlichen Messungen angenom Derselbe hat folgende Dimensionen:

Höhe des Brenners	80,(
Entfernung vom Beginn der Gallerie bis zum oberen Ende des Brenners . .	31,(
Höhe des cylindrischen Theils des Brenners	46,(
Aeusserer Durchmesser des Porcellancylinders	22,5
Innerer Durchmesser des Porcellancylinders (Luftzug)	9,(
Durchmesser des Kreises, auf welchem sich die Löcher befinden	16,5
Mittlerer Durchmesser der Löcher . .	0,(
Höhe des Glascylinders	200,(
Dicke des Glases	3,(
Aeusserer Durchmesser des Cylinders oben	52,(
„ „ „ „ unten	49,(
Zahl der Löcher im Korbe . . .	109
Durchmesser der Löcher im Korbe . .	3,

Dieser Brenner soll normal 105 Liter Gas pro Stunde verbra

---

[1]) **Schilling**, Handbuch, 3. Aufl., S. 196.

rliner **Normalbrenner**, auch fälschlich **Rüdorff's** Brenner
lcher in Berlin zu den officiellen Messungen verwendet wird,

;. 67.



ist ein allgemein käuflicher Porcellan-Argand-Brenner von folgenden Dimensionen:

Ganze Höhe des Brenners	72	mm
Aeusserer Durchmesser des Porcellan-cylinders	23,5	„
Innerer Durchmesser des Porcellan-cylinders	18,5	„
Höhe des Porcellancylinders . . .	46,0	„
Anzahl der Löcher 32		
Durchmesser der Löcher	0,8	„
Höhe des oberen Brennerkorbes bis zur Gallerie	22,0	„
Anzahl der Schlitze in demselben 40		
Länge der Schlitze	14,0	„
chlitze	0,7	„
teren Brennerkorbes	22,0	„
Schlitze in demselben 30		
chlitze	12,0	„
„	0,5	„
lascylinders	230,0	„
archmessers des Cylinders	48,0	„

ndliche Gasverbrauch dieses Brenners beträgt 150 Liter.

meter. Dieselben beruhen auf dem Principe, dass die zweier Lichtquellen, welche zwei verschiedene Flächen erleuchten, sich wie die Quadrate der Entfernungen von en verhalten.

i's **Photometer**. Bei diesem, welches fast ausschliesslich nd und mit einigen unwesentlichen Modificationen auch in wendet wird und wohl die sichersten Resultate bei photo-lessungen ergiebt, werden die beiden Seiten eines, mit einem seiner Mitte versehenen, Papierschirmes von den zu ver-Lichtquellen, der Leuchtgasflamme und dem Normallichte, Die Stellung des Schirmes zu den beiden Lichtquellen wird dass die beiden Seiten desselben gleich hell erleuchtet sind; dann mit Hülfe des oben angeführten Gesetzes die Helligkeit sflamme, bezogen auf das gleich Eins gesetzte Normallicht, ernungen der drei Theile berechnen. Der Fettfleck auf dem e dient dazu, leicht erkennbar zu machen, wann die beiden hirmes gleich hell beleuchtet sind. Wird der Schirm nämlich eiten beleuchtet, so giebt es zwei Stellungen desselben, wo auf der einen Seite verschwindet und auf der anderen dunkel runde erscheint. Zwischen diesen beiden Stellungen giebt

es eine, in welcher der Fettfleck auf beiden Seiten fast verschwu aber noch eben, gleich dunkel von dem hellen Grunde sich abh wahrzunehmen ist; besonders die Grenzen des Fleckes gegen das I zeigen denselben Grad der schwachen Erkennbarkeit. Dies ist di Beobachtung der Lichtstärke geeignete Stellung, da sich zeigen dass in einem solchen Falle beide Seiten des Schirmes gleich he leuchtet sind.

Der Papierschirm [1]) muss mit besonderer Sorgfalt hergestellt Man verwendet zu demselben ein auf beiden Seiten möglichst g artiges, ziemlich glattes, rein weisses und schwach geleimtes P welches keinen besonderen Glanz zeigt und dessen Dicke die von sta Schreibpapier nicht überschreitet. Man bringt darauf einen kreisr Fleck von 16 bis 18 mm Durchmesser an, indem man ein Petsch schmelzendes Wallrath oder Stearin taucht und auf die Mitte des P abdrückt. Nach dem Erkalten des Fettes wird der Ueberschus einem stumpfen Messer abgeschabt, und durch nachheriges gelinde wärmen des Papiers eine gleichmässige Transparenz hervorgerufen. schwach transparente Fettflecke eine schärfere und die Augen we anstrengende Beobachtung gewähren, empfiehlt es sich meistens, Theil des Fettes dem Papiere wieder zu entziehen, indem man selbe zwischen Fliesspapier legt und ein mässig warmes Plätteisen d stellt. Das Fett wird dann theilweise von dem Fliesspapiere aufgenon Um zu vermeiden, dass hierbei die Ränder des Fleckes auslaufen verwaschen erscheinen, und in Folge dessen das Papier unbrauchbar feuchtet man letzteres vorher mit einem nassen Schwamme an. der Entziehung des Fettes lässt man das noch feuchte Papier, zwi trockenem Fliesspapier glatt und gepresst liegend, trocken werden.

Man prüft, ob beide Seiten des Papieres gleichmässig ausge sind, indem man dasselbe zur Messung einer beliebigen Lichtquelle be und dabei abwechselnd die eine und die andere Seite dieser Licht zukehrt. In beiden Fällen müssen die erhaltenen Resultate gleich

Manche Beobachter ziehen dem Papier mit einem Fettfleck solches mit drei Fettstreifen vor, welche ungefähr 3 mm breit und 2 lang sind und sich in einer Entfernung von 5 mm befinden. Dem erscheint die Einstellung mit einem derartigen Papiere leichter sicherer.

Der Papierschirm wird in einen Rahmen eingespannt und auf e Fusse befestigt, welcher auf einer Photometerstange verschiebbar bracht ist. Derselbe wird auf der einen Seite von der zu messe Leuchtgasflamme beleuchtet, welche meistens unverrückbar am Ende der Photometerstange befestigt ist. Die als Lichteinheit dien Normalflamme wird auf der anderen Seite des Schirmes aufgestellt ist entweder in unveränderlicher Entfernung mit diesem durch

---

[1]) Rüdorff, Journ. f. Gasbeleuchtung 1869, S. 291.

nge verbunden und mit ihm zugleich verschiebbar, oder sie hat ihren en Platz an dem anderen Ende der Photometerstange erhalten, und Schirm wird allein verschoben. Die erste Art der Aufstellung hat Vortheil, dass der Schirm bei richtiger Einstellung trotz der wechnden Helligkeit der Gasflamme immer denselben Helligkeitsgrad hat, hrend im zweiten Falle die Erleuchtung eine wechselnde ist, welche Empfindlichkeit des Auges beeinflussen kann. Letztere Art der fstellung ist jedoch nicht immer zu vermeiden, besonders wenn der nsum des Normallichtes durch Wägen festgestellt werden soll, oder Lichteinheit gegen Erschütterungen oder Luftzug sehr empfindlich Gasflamme, Normallicht und Schirm müssen so aufgestellt werden, s ihre Mitten in einer horizontalen Linie liegen.

Zur bequemeren gleichzeitigen Beobachtung der beiden Seiten des hirmes steht derselbe zwischen zwei Spiegeln, welche unter einem inkel von 120 bis 140° zusammenstossen und zwar in der Mittellinie ses Winkels. Das Auge sieht dann durch eine runde Oeffnung in er vor dem Schirme angebrachten undurchsichtigen Wand gleichitig die Spiegelbilder der beiden Schirmseiten. Die beiden zu verichenden Bilder des Fettfleckes liegen ein Stück aus einander und d ausserdem durch einen schwarzen Streifen getrennt, welcher durch Schatten der Spiegel hervorgerufen wird. Diesen, die genaue Einlung etwas beeinträchtigenden Uebelstand, welcher jedoch bei einiger bung kaum noch als solcher empfunden wird, beseitigt v. Hefner-lteneck[1]), indem er statt der Spiegel vor dem Schirme ein ziemlich ches, gleichseitiges Glasprisma anbringt. Durch Brechung der Lichtrahlen in dem Prisma kann man die Bilder beider Seiten des Papieres ichzeitig wahrnehmen unter Vermeidung des schwarzen Streifens. rüss[2]) verwendet zwei vor dem Schirme aufgestellte, zusammenssende Reflexionsprismen und erreicht dadurch das Wegfallen des nklen Streifens und ein dichtes Nebeneinanderliegen der Bilder des ttfleckes, welche durch eine schwarze Linie von einander getrennt scheinen. Erstere Vorrichtung ist dem Ref. nicht aus eigener Erfahrung kannt, mit der letzteren erhielt er schlechte Resultate. Durch die ederholte Reflexion der Lichtstrahlen und durch den langen Weg rselben in den Prismen wird eine starke Schwächung des Lichtes rvorgerufen, und der Unterschied in der Helligkeit sowohl zwischen n beiden Seiten des Schirmes wie zwischen dem Fettflecke und dem piere in seiner Umgebung wird sehr undeutlich.

Bei photometrischen Versuchen ist es unerlässlich, das den Schirm obachtende Auge vor dem directen Lichte der zu vergleichenden Lichtellen zu schützen, damit dasselbe nicht durch Blendung geschwächt rde und noch kleine Helligkeitsunterschiede auf dem Schirme wahr-

---

1) Hefner-Alteneck, Journ. f. Gasbeleuchtung 1883, S. 836.
2) Krüss, Journ. f. Gasbeleuchtung 1884, S. 587. Rep. d. Phys. 20, 429.

nehme. Man kann dies bewirken durch auf beiden Seiten des B achters aufgestellte, undurchsichtige Abblendungen, oder indem man Papierschirm nebst den Spiegeln in einem an beiden Seiten off Kasten unterbringt und an diesem vorn zwei seitliche Schirme aus B oder Pappe befestigt, welche von dem Auge bei der Beobachtung directe Licht abhalten.

Die **Photometerstange** ist passend 2,5 bis 3 m lang und behufs bequemer Ablesung der Messung eine Theilung, welche di „Lichtstärken" angiebt, d. h. die Helligkeit der Gasflamme in Bezug die Lichteinheit, das Normallicht. Ist letzteres unverrückbar an einen Ende der Photometerstange angebracht, und bezeichnet m Länge der letzteren und x die Entfernung des Normallichtes vom Schir so verhält sich die Leuchtkraft g der Gasflamme zu der des Nor lichtes, wenn der Papierschirm auf beiden Seiten gleich hell beleuchtet

$$g : 1 = (m - x)^2 : x^2, \text{ es ist also } x = \frac{m}{1 + \sqrt{g}}.$$

Ist dagegen das Normallicht mit dem Schirme in dem unverän lichen Abstande a verbunden, mit ihm zugleich verschiebbar, und zeichnet x die Entfernung der Gasflamme vom Schirme, so ist:

$$g : 1 = x^2 : a^2, \text{ also } x = a\sqrt{g}.$$

Man erhält nun die Entfernung der den einzelnen Lichtstä entsprechenden Theilstriche, wenn man für m und a die bekan messbaren Grössen und fortlaufend für g die Zahlen 1, 2, 3 u. einsetzt und x ausrechnet.

Ein sehr einfaches **Photometer, bei welchem Gasflamme Normallicht, hier eine Kerze, an den beiden Enden der Ph meterstange feststehen**, zeigt Fig. 68. Auf einer viereckigen Theilung versehenen Holzstange ist ein Sattel, welcher den Papiersc trägt, verschiebbar. Die Zunge des Sattels bewegt sich vor der Thei und giebt die Stellung des Schirmes an. Eine Hülse am linken der Stange trägt die zu untersuchende Leuchtgasflamme, während in Hülse am rechten Ende die Kerze sich befindet und durch einen Schi in der richtigen Höhe festgestellt werden kann. Bequemer ist es, w man die Kerze nicht verstellbar in einer Hülse befestigt, sondern let fest mit einem Zahnrädchen verbindet, welches in eine verticale gez Stange eingreift. Durch Drehung des Zahnrades lässt sich die H und somit auch die fest in ihr sitzende Kerze leicht in der richtigen einstellen. Das Flammenmaass wird mit der verticalen Zahnstange d einen gekrümmten Bügel fest verbunden.

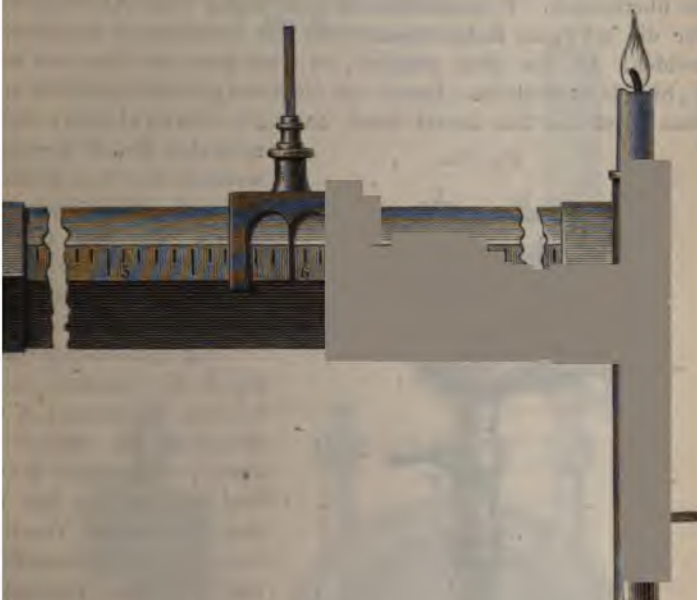
Ein **Bunsen'sches Photometer**[1]), **bei welchem das Norm licht mit dem Schirm zugleich verschoben wird**, ist in Fig von oben gesehen dargestellt. Der Papierschirm p mit Fettfleck

---

[1]) Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe.

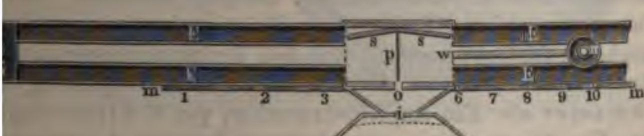
n Spiegeln *s* ist in einem an beiden Seiten offenen Blechkasten welcher vorn zwei seitliche Blendschirme besitzt und durch n runden Oeffnungen *i* und *o* die Beobachtung der beiden Seiten rschirmes gestattet. Die Hülse *n* trägt die Kerze und ist durch

Fig. 68.



w fest mit dem Blechkasten verbunden. Beide Theile ruhen passender Untersätze auf den von Füssen getragenen beiden enen *E* und sind auf diesen verschiebbar. Ein unterhalb des angebrachter Zeiger giebt auf der getheilten Holzschiene *m*

Fig. 69.



Lichtstärken der Leuchtgasflamme an, welche auf der Hülse *G* uführungsrohr *g* angebracht ist.

tometrische Messungen. Dieselben werden in einem Zimmer men, das durch dicht schliessende Fensterladen den Ausschluss slichtes sowie jedes anderen fremden Lichtes gestattet. Die esselben müssen zur Vermeidung von störenden Reflexen dunkel

angestrichen sein. Ebenso sind alle in dem Photometerzimm gestellten Apparate mit einem matten dunklen Anstriche zu v Die Ventilation in dem Zimmer muss eine gute sein, damit im La Versuche die Lufttemperatur, welche auf 16 bis 18° C. zu halten is zu sehr steige. Vor Beginn der Messungen hat man sich von d malen Beschaffenheit der Apparate und der Dichtigkeit der Gasle zu überzeugen. Gummischläuche sind wegen ihrer Absorptionsf für die schweren Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases möglichst meiden. Ist das nicht möglich, so muss man das Gas erst min ½ Stunde durchströmen lassen, um die Absorptionsfähigkeit zu ers Man leitet das Gas zuerst durch einen **Druckregulator**, welc

Fig. 70.

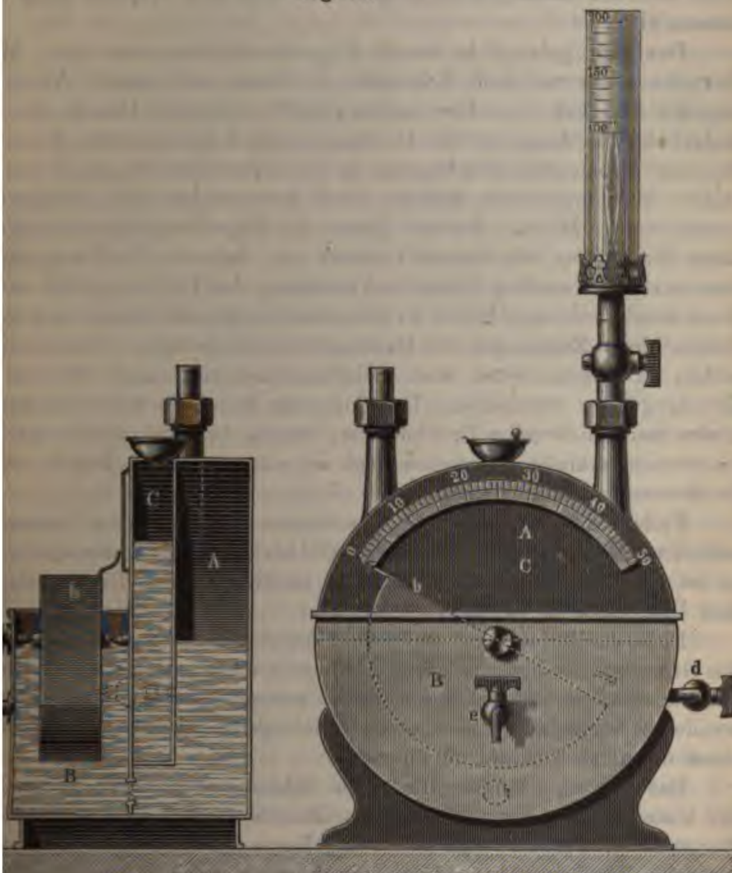


normalen Druck herstellt welchem das Gas gemess den soll, und diesen erhält. Ein sehr einfac diesem Zwecke dienende rat ist von S. **Elster** co worden, Fig. 70.

Das zuströmende Gas durch die ringförmige C bei dem Kegelventil *K* u Membran *M*. Steigt d druck, so wird die Mem und mit ihr das mit d fest verbundene Ventil ben; die Durchlassöffnu das Gas wird verengt kann weniger Gas passir Ventilstange ist an dem befestigt, und man kan Verschieben des Gewichte Heben der Membran, son die Ventilöffnung und de des weiterströmenden Gases reguliren. Geeignet sind auch **Girou** Regulatoren, welche auf demselben Principe beruhen, wie d beschriebene Photorheometer. Um den Druck abzulesen, zwei von der Gasleitung hinter dem Regulator eine Zweigleitung zu **Druckmesser** ab. Ein empfehlenswerther, von S. **Elster** angeg besteht, Fig. 71, aus einem geschlossenen Behälter *A*, welcher auf ihren Druck zu prüfenden Leitung verbunden wird und offenen Behälter *B*, in welchem ein halbkreisförmiger Schwim in der Mittelachse seines Mantels zwischen Spitzen aufgehange leicht bewegt. Beide Behälter sind bis zur Achse des Schw mit Wasser gefüllt und communiciren an ihren tiefsten Stellen ander. Der Schwimmer hat die Eigenschaft, dass er sich beim

sers in B über seine Achse um einen entsprechenden Theil aus sser hebt und diesem Platz macht. Der mit dem Schwimmer ene Zeiger beschreibt dabei einen Kreisbogen und bewegt sich r Theilung, welche die Höhe der Wassersäule in Millimetern Wird in A durch Verbinden mit der Gasleitung ein Druck so fällt das Wasser in A, tritt nach B über und bringt den

Fig. 71.



nmer zum Steigen. Der Zeiger zeigt den vorhandenen Druck auf ala an. Damit der Apparat richtig functionirt, hat man ihn nach ngenmaasse gerade zu stellen und so viel Wasser einzufüllen, dass iger auf Null steht, wenn der hintere Raum A mit der Luft comrt. Damit diese Wasserregulirung bequem vorgenommen werden st ein Wasserreservoir C vorhanden, welches sich durch den Hahn d

mit *B* in Verbindung setzen lässt. Ferner dient ein Hahn *c* Ablassen von überschüssigem Wasser.

Man verbindet, wenn man den Druck messen will, das in der Ansicht links gezeichnete Eingangsrohr mit der Druckleitung und sch den Hahn an dem rechts vorhandenen Rohre. Soll die Richtigkei Wasserstandes geprüft werden, so schliesst man einen vor dem Eing rohre angebrachten Hahn und öffnet den Hahn rechts, der Zeiger dann auf Null zurückgehen; anderenfalls lässt man Wasser in *B* ein daraus ab.

Das Gas gelangt in einem Experimentirgasmesser zur Mes Derselbe muss vor dem Gebrauche in Bezug auf seinen Wasser regulirt und auf seine Richtigkeit geprüft werden. Durch den M meterhahn am Ausgange des Gasmessers wird der Consum des aus Brenner strömenden Leuchtgases in der vorgeschriebenen Weise e stellt. Man beobachtet mittelst einer Secundenuhr den Gasdurch während einer Minute; der eine Zeiger des Experimentirgasmessers dann direct den stündlichen Consum an. Bei der Drehung der messertrommel werden durch die Aufhebung der Tauchung der einz Trommelabtheilungen kleine Druckschwankungen des Gases und in dessen kleine Zuckungen der Gasflamme hervorgerufen. Man kan selben beseitigen, wenn man zwischen Gasmesser und Brenner Druckregulator einschaltet. Den Ausgang desselben verbindet ma einem multiplicirenden Druckmesser, dessen Ausgang dicht unter Gasbrenner mündet. Derselbe zeigt an, unter welchem Drucke da im Brenner verbrannt wird.

Falls die photometrischen Messungen nicht auf den Gasans selbst, wo meistens ein hoher Gasdruck herrscht, vorgenommen w so ist der Druckregulator nebst dem multiplicirenden Druckmesse dem Gasmesser zu entbehren.

Nach der Einstellung der vorher beschriebenen Apparate lässt das Gas eine Zeit lang brennen, damit kein altes „gestandenes", so frisches Gas untersucht wird; ebenso müssen die als Lichteinheit wendeten Normallichte eine gewisse Zeit gebrannt haben, damit einen normalen Zustand kommen.

Hat man eine längere Reihe von Messungen auszuführen, z. B der Untersuchung von verschiedenen Brennersorten, so ersetzt man Normallicht, welches, namentlich bei Kerzen, selten längere Zeit constante Helligkeit hat, durch die Flamme eines Einlochgasbren Nach den früher angeführten Untersuchungen von Giroud ist Helligkeit einer solchen Gasflamme constant, so lange die Flammen constant bleibt. Letzteres kann man durch die Anwendung eines D regulators erreichen. Es muss dann der Leuchtwerth der Einloc flamme festgestellt werden, indem man eine andere Leuchtgasflamm Bezug auf ihre Leuchtkraft zuerst mittelst des Normallichtes unter und dieselbe dann mit der Einlochgasflamme vergleicht. Statt

eren lässt sich auch mit Vortheil die früher beschriebene Methven'-Vorrichtung verwenden. Man setzt an die Stelle des Normallichtes ı Sugg'schen Normalbrenner und umgiebt dessen Glascylinder mit : Umhüllung aus Eisenblech, welche einen Ausschnitt von den angenen Dimensionen hat. Falls das Photometer nur einen verschiebn Schirm hat, kann man vor dem Suggbrenner auch einen Schirm Ausschnitt am Ende der Photometerstange aufstellen. Zur Verlung von Fehlern empfiehlt es sich jedoch, die Methven'sche Vorung nur zu gebrauchen, wenn sie in unveränderlicher Entfernung dem Papierschirme, mit diesem fest verbunden, aufgestellt werden ı. Gleiche Dienste leistet auch der Giroud'sche Photorheometer. Bei Untersuchung sehr starker Lichtquellen reichen diese Vorrichtungen : aus; die Photometerstange müsste dann eine ungebührliche Länge n und man erhielte trotzdem ein ungenaues Resultat, weil eine nur s unrichtige Einstellung des Photometerschirmes wegen der sehr gen Entfernung der Theilstriche, welche hohe Lichtstärken bezeichnen, ı grossen Fehler verursachen würde. Man ersetzt dann das Normalder Reihe nach durch stärkere Lichtquellen, Argandbrenner und ısivgasbrenner von 10, 20, 30 und mehr Lichtstärken. Sehr con:e und leicht controllirbare Intensivgasbrenner sind zu dem Zwecke Giroud [1]) construirt worden, auf welche hiermit verwiesen wird. ı lichtstarke Petroleumlampen sind geeignet.

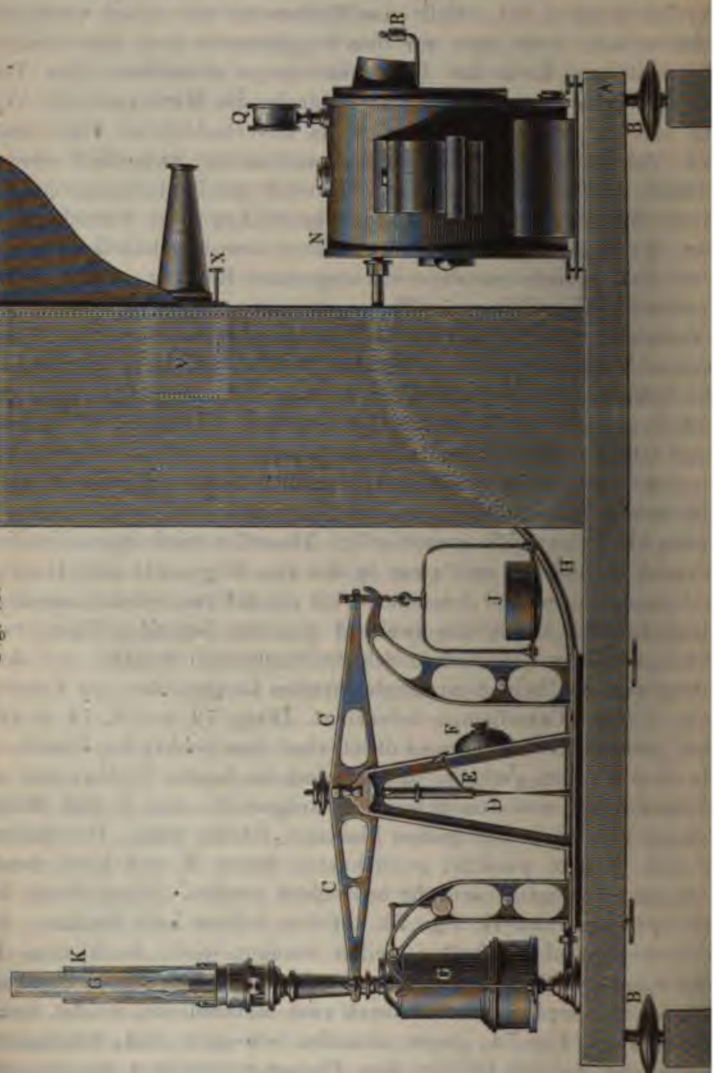
Foucault'sches Photometer [2]). Dasselbe wird ausschliesslich rankreich gebraucht und zwar in der von Regnault und Dumas eschlagenen Form. Bei demselben wird ein Schirm, welcher aus einer ıglasplatte oder besser aus zwei auf einander liegenden Glasplatten einer dazwischen befindlichen Schicht Stärkemehl besteht, auf dern Seite von den beiden zu vergleichenden Lichtquellen, der Leuchtamme und der Carcellampe, beleuchtet. (Figg. 72, a. f. S., 73, S. 223 74, S. 224.) Der Schirm wird durch eine dazu senkrechte Zwischenl in zwei Hälften getheilt, und es sind die beiden Lichtquellen in her Entfernung von dem Schirme so aufgestellt, dass je eine Hälfte etzteren von einer der beiden Flammen erhellt wird. Der Schirm det sich in dem punktirt gezeichneten Rohre V und kann durch ın diesem befestigtes Fernrohr beobachtet werden. Damit durch die ende Zwischenwand W, Fig. 73, auf dem Schirm kein dunkler, die achtung störender Schattenstreifen erzeugt wird, kann man W h die Schraube X, Fig. 72, so weit abrücken, dass dieser Schatten hwindet. Ausserdem können durch zwei Metallbleche, welche durch Schraube Y, Fig. 74, gegen einander bewegbar sind, die äusser-Theile der beiden Hälften des Photometerschirmes abgeblendet

[1] Krüss, Elektrotechnische Photometrie.

[2] Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 216; Dingler's polyt. Journ. 180, Bull. de la soc. d'Enc. 1878, p. 211; Fischer, Chemische Technologie der stoffe, S. 80.

werden, damit nur vollkommen gleichmässig beleuchtete Fläche[n]
Vergleichung kommen. Die beiden Lichtquellen sind auf dem st[…]
Grundbrette *A* befestigt, welches durch Stellschrauben *B* horizont[…]
stellt wird, und befinden sich in einem geschlossenen schwarzen Geh[…]

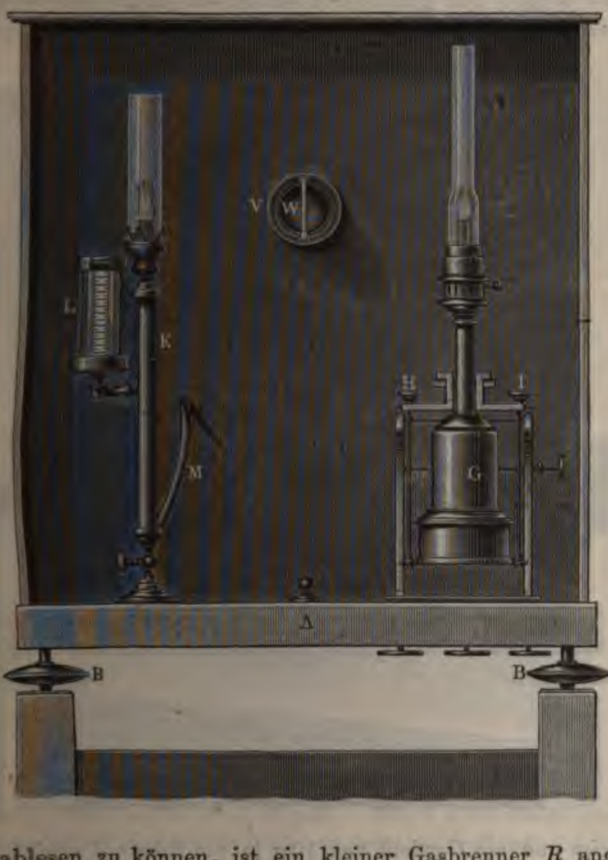
Fig. 72.



welches oben mit Abzugsröhren versehen ist. Die Gaslampe *K*, Fi[…]
besitzt einen Druckmesser *L* und erhält das Gas durch Leitu[…]
von dem vor dem Gehäuse aufgestellten Gasmesser zugeführt, w[…]
zwei Zeiger *O* und *O'* hat. Ersterer bewegt sich, so lange Gas […]

zuströmt, während letzterer durch einen Hebel P beliebig arretirt n kann. Mit O' wird durch die Bewegung von P gleichzeitig ronometrischer Apparat Q, welcher Minuten und Secunden an- in oder ausser Thätigkeit gesetzt. Diese Vorrichtung dient während eines bestimmten Zeitraumes den Gasconsum bequem n zu können. Der Gasmesser hat eine Theilung, welche $^1/_{10}$ Liter icht. Um die Zifferblätter der Secundenuhr und des Gas-

Fig. 73.

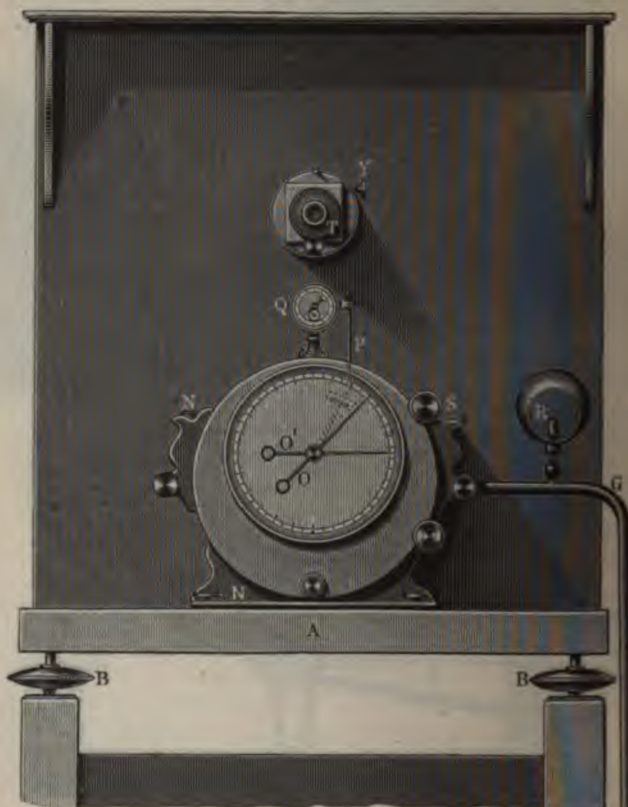


s ablesen zu können, ist ein kleiner Gasbrenner R angebracht, r während der Versuchszeit durch einen Metallschirm abgeblendet

ie Carcellampe G hängt an dem einen Arm einer Deleuil'schen und wird durch Belastung der Schale J am anderen Wagebalken ichgewicht gebracht. Die Zunge D der Wage ist mit dem Hammer E den, welcher bei senkrechter Stellung der Zunge ausgelöst wird s Glocke F anschlägt.

Um die photometrische Messung zu machen, zündet man bei Flammen an, lässt sie eine halbe Stunde lang brennen und regul während dieser Zeit den Gasdruck und die Carcellampe. Durch d Mikrometerhahn am Ausgange des Gasmessers stellt man die Leuchtg flamme so ein, dass sie gleiche Helligkeit wie die Carcellampe hat, also die beiden Hälften des Photometerschirmes gleich hell erleuch erscheinen. Ist dies der Fall, so wird die Carcellampe auf der Wa

Fig. 74.



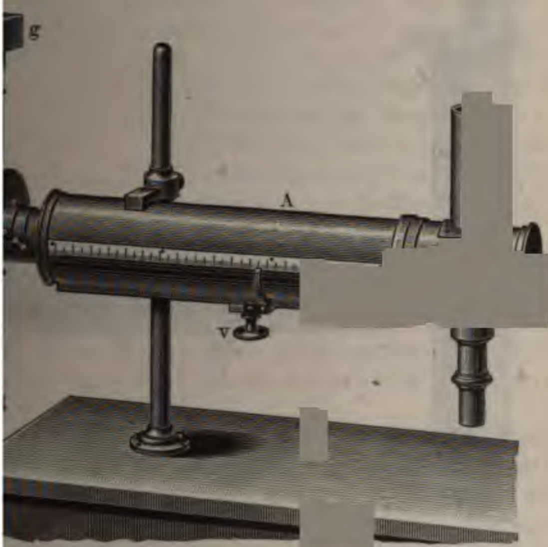
genau tarirt und ein Gewicht von 10 g in die Schale J gelegt. Glei zeitig wird durch den Hebel P der Zeiger O' und die Secundenuhr Gang gesetzt und so lange darin erhalten, bis die Glocke F ein Zeich giebt, d. h. bis 10 g Oel von der Normalflamme verzehrt sind. So erh man das Volumen Gas, welches mit 10 g Oel gleichwerthig ist. Aus zum Versuche gebrauchten Zeit kann man berechnen, wie sich der be achtete Oelconsum zu dem als normal angenommenen stündlichen 42 g verhält, und ob der Gasconsum, nach Anbringung eventuell

ren, welche durch den Oelverbrauch bedingt sind, dem einer Leuchtgasflamme von 1 Carcel Lichtstärke vorgepricht.

ult'sche Photometer dient also nur dazu, zwei Flammen igkeit einzustellen. Will man dasselbe auch zur Verieden starker Lichtquellen verwenden, so muss die Entn Flamme vom Photometerschirme veränderlich sein.

beiden zu vergleichenden Flammen einigermaassen veres Licht, so ist die Einstellung auf gleiche Helligkeit da in diesem Falle auch die beiden Hälften des Photo-

Fig. 75.



erschieden gefärbt sind. Dieser Uebelstand kommt bei hen Photometer nicht so sehr zur Geltung.

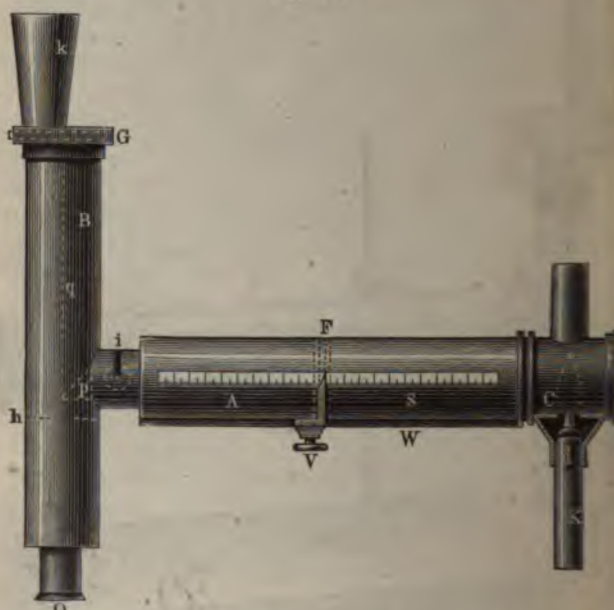
'hotometer[1]). Dasselbe schliesst sich im Principe an sche Photometer an; es werden zwei neben einander in Bezug auf ihre Helligkeit verglichen.

t eine Ansicht, Fig. 76 (a. f. S.) eine schematische Darrates. Nach der von L. Weber[2]) gegebenen Beschreibung

ron Schmidt u. Hänsch in Berlin.
Gasbeleuchtung 1885, S. 267; Wied. Ann. 1883, 20, 326; Optik und Mechanik 1883, Nr. 16 u. 17.

ist *A* ein circa 30 cm langer, innen geschwärzter Tubus von circa 8 Durchmesser. Derselbe wird von einem, nur in der Ansicht gezeichne Stative in horizontaler Lage gehalten. Auf dem einen Ende ist Brennergehäuse *C* durch Bajonnettverschluss angesetzt, in welchem als Hülfsnormallicht benutzte Benzinkerze *K* von unten her einges werden kann. Ein Spalt erlaubt die Länge der Flamme an einer vert dahinter gestellten (in der Figur nicht angegebenen) Scala auf Spie glas bis auf 0,1 mm genau abzulesen. Die Regulirung der Flamm höhe *l* lässt sich durch Drehen der ganzen Kerze bewirken, indem oberste drehbare Dochthülse durch einen zarten Stift festgehalten w Innerhalb *A* ist ein Rahmen *F* mittelst der an einer Triebstange *W*

Fig. 76.

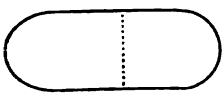


fortdrehenden Schraube *V* verschiebbar, wobei ein mit *F* verbund Zeiger längs der in Millimeter getheilten Scala *S* fortrückt und Entfernung *r* der in dem Rahmen *F* befindlichen runden Milchglasp von der Kerze *K* abzulesen gestattet. Gegen den Tubus *A* ist re winkelig, drehbar und durch eine in dem Schlitz *i* steckende Pr schraube fixirbar, ein zweiter Tubus *B* gesetzt. Derselbe ist in Zeichnung in verticaler Lage dargestellt, während die in der Regel nutzte eine horizontale ist. Für die verticale Benutzung wird Apparate noch ein vor das Ocularloch *O* zu setzendes, in der Figur n vorhandenes Reflexionsprisma beigegeben. Innerhalb *B* befindet mit *B* fest verbunden, das Reflexionsprisma *p*, mittelst dessen der

einblickende Beobachter auf die in F steckende, von K beleuchtete lchglasplatte sieht und zwar in der rechten Hälfte des theils durch Diaphragma h, theils durch die scharfe linke Kante des Prismas grenzten Gesichtsfeldes (Fig. 77).

In der linken Hälfte des Gesichtsfeldes sieht man auf die in dem sten g steckende Milchglasplatte, eventuell bei gewissen Versuchen mittelbar auf eine vor dem Apparate in beliebiger Entfernung befindbe, beleuchtete, weisse Fläche. Das Auge hat hierbei, da die Lichtnge, welche von einer leuchtenden Fläche auf ein und dieselbe Stelle Netzhaut fällt, unabhängig von dem Abstand der Fläche ist, durcht keine Empfindung des Abstandes zwischen h und g oder h und F, dern es erhält den Eindruck, als seien die hellen Flächen unverrückin der Ebene h gelegen. In B ist ausserdem von g bis zur Kante Prismas hin eine verticale Blende q eingesetzt, um alles Licht abzuten, welches von g aus ins Prisma fallen könnte. Vor dem Kasten g t sich ein Abblendungsconus k anbringen, welcher für einzelne ssungen nur die nebensächliche Bedeutung der Abblendung fremden htes hat, dessen Oeffnungsweite für eine andere Art von Messungen (des diffusen Lichtes) dagegen von unmittelbarem Einfluss auf das Resultat ist.

Fig. 77.



Die Einstellung des Apparates geschieht in allen Fällen dadurch, dass der Tubus B auf die zu untersuchende Lichtquelle (helle Flächen, Flammen oder Normalkerzen) gerichtet, und son durch Verschiebung von F gleiche Helligkeit im Gesichtsfelde herellt wird. Ist dies erreicht, so scheinen die beiden Hälften des letzteren eine und dieselbe Fläche zu verschwimmen. Nach beendeter Einlung wird der Abstand r der Platte in F von der Kerze K abgelesen ebenso die Flammenlänge l von K, welche vorher möglichst auf 2 cm ge genau justirt worden ist.

Mit dem Apparate lassen sich folgende zwei Aufgaben lösen: 1) Die ensität einer als punktförmig betrachteten Lichtquelle (einer Flamme) h conventionellen Lichteinheiten (Normalkerzen), und 2) die Helligt einer selbst leuchtenden oder beleuchteten Fläche (diffuses Licht) messen.

α) Bestimmung der Intensität einer Flamme. Zu diesem Zwecke htet man den Tubus B genau auf die zu untersuchende Flamme, bei es der Einfachheit der Rechnung wegen vortheilhaft ist, den stand R derselben von der bei g steckenden Milchglasplatte gleich , 100, 200 cm u. s. w. zu wählen. Nach erfolgter Einstellung berechnet n dann die Intensität J der untersuchten Flamme nach der Formel, lche aus dem quadratischen Gesetze hergeleitet ist:

$$J = C \cdot \frac{R^2}{r^2}\,\lambda,$$

worin C einen constanten Coefficienten, und λ einen von der Flamn länge l der Benzinkerze beeinflussten Correctionsfactor bedeutet. Ders ist $= 1$, wenn $l = 2$ cm; 1,09 für $l = 2{,}10$ cm. Man kann d anstatt des Coefficienten λ in der Weise eine procentische Correction Resultates anbringen, dass dasselbe für je 0,01 cm, um welches l grö oder kleiner ist als 2 cm, um 1 Proc. vermehrt oder vermindert we muss. Die Ermittelung des constanten Factors C, welcher das Verl niss der durch den Apparat zur Wirkung gelangenden Helligkeiten benutzten Normallichtes und der Benzinkerze K ausdrückt, wird d einen oder, der grösseren Genauigkeit wegen, durch wiederholte versuche gemacht, indem man den Apparat auf das in bestimmter fernung aufgestellte Normallicht einstellt.

Ermittelung von C. Es sei Tubus B auf eine als Lichtei angenommene Normalkerze eingestellt, bei g eine mit Nr. 1 bezeich Milchglasplatte eingeschoben, der Abstand der Normalkerze von g : und die Ablesung am Tubus $A = r$, so ist:

$$1 : C = R^2 : r^2 \text{ und } C = \frac{r^2}{R^2}.$$

Ist z. B. $R = 50$ cm, $r = 30$ cm und die Höhe l der Benzinl $= 2{,}02$ cm, dann ist zunächst:

$$C = \frac{30^2}{50^2} = 0{,}360,$$

davon ab 2 Proc. Correction wegen l: 0,007
mithin C . . . . 0,353.

Soll beispielsweise eine Gasflamme gemessen werden, und be der Abstand derselben von der vorher benutzten Milchglasplatte bei g: $R = 100$ cm und ist $r = 20$, $l = 2{,}03$ cm, so ist:

$$J = C \frac{R^2}{r^2} \lambda = 0{,}353 \cdot \frac{100^2}{20^2} \lambda,$$

$$= 8{,}82,$$

dazu 3 Proc. Correction wegen l: 0,26
$J =$ 9,08 Normalkerzen.

Ist die zu messende Flamme sehr lichtstark, so muss man Abschwächung des Lichtes statt der Platte Nr. 1, welche bei g e schoben ist, noch mehrere Platten Nr. 2, 3 u. s. w. dazu einsetzen dafür statt der Constanten C neue, C_1 (Platte 1 + 2 eingesetzt) (Platte 1 + 2 + 3) u. s. w. ermitteln. Zur Bestimmung ders richtet man den Tubus B auf eine constante Lichtquelle, etwa eine (Druckregulator constant erhaltene Gasflamme, welche von g in belie passender, aber unveränderlicher Entfernung aufgestellt ist; man bei g Platte 1 und 2 zugleich ein, stellt F ein und erhält die Ablesu hierauf nimmt man Platte 2 heraus, stellt wieder F ein und liest : dann ist $C_1 = C \frac{r_1^2}{r_2^2}$; C_2, C_3 u. s. w. werden ähnlich bestimmt.

Bestimmung der Helligkeit einer beleuchteten Fläche, des Lichtes. Man kann das Photometer auch benutzen, indem sselbe auf einen weissen, abwechselnd verschiedenen Lichtquellen zten Schirm richtet und einstellt, um einen zahlenmässigen k für die Helligkeit des diffusen Lichtes zu gewinnen. Ist an einer beliebigen Stelle eines von diffusem Licht erfüllten eine kleine ebene Fläche in bestimmter Lage gegeben, so kann dann von der Intensität des diffusen Lichtes für jene Stelle und Lage des Flächenelementes sprechen und darunter die auf iche fallende Lichtmenge dividirt durch die Fläche verstehen. definirte Grösse wird von S. Weber[1]) als die von den voren Lichtquellen für jenes Flächenelement indicirte keit bezeichnet. Als Einheit für dieselbe wird die Meterlkerze angenommen, d. h. diejenige Helligkeit, welche eine läche erhalten würde, falls sie von einer Lichteinheit (Normaln 1 m Distanz senkrecht beschienen wäre. Die Helligkeitseiner von beliebigem diffusem Licht beleuchteten weissen Fläche, issen Papiercartons oder einer mattirten Milchglasplatte, ergiebt tig für die gewählte Lage derselben einen zahlenmässigen Werth ene Lage von dem diffusen Lichte indicirten Helligkeit, in Meterrzen ausgedrückt. Wird zu allen Messungen immer derselbe der dieselbe Milchglasplatte genommen, so sind die erhaltenen nabhängig von der Beschaffenheit der beleuchteten Fläche.

die Beleuchtungstechnik ist eine solche zahlenmässige Angabe sen Lichtes von Wichtigkeit, da man direct durch den Versuch t auf dem Wege von vielleicht mühsamen Rechnungen ermitteln elche Helligkeit an bestimmten Stellen in einem beleuchteten orhanden, wie die Vertheilung des Lichtes darin ist und ob die ung ausreicht.

die Helligkeitsmessung einer beleuchteten Fläche, eines Cartons er Milchglasplatte auszuführen, verfährt man, wie folgt. Hat die unächst eine nur geringe Helligkeit, so richtet man den Tubus lie durch eine schwache Marke kenntlich gemachte Mitte dernachdem man die Platte bei *g* entfernt hat. Das Auge sieht ohne irgend ein Glas zu passiren, in der linken Hälfte des feldes direct auf die Fläche. Die Helligkeitsempfindung ist unabvon der Entfernung des Tubus *B* von der Fläche aus einem en angeführten Grunde; ebenso wird dieselbe nicht beeinflusst ie Neigung, welche *B* gegen die Fläche hat; jedoch ist der winkel möglichst klein zu wählen, da bei grosser Abweichung ichtung von der Normalen der Fläche eine Aenderung in der itsempfindung eintritt. Der Apparat wird unter Berücksichtigung

---

[1]) Weber, Curven zur Berechnung der von künstlichen Lichtquellen Helligkeit. J. Springer, Berlin 1885.

des eben Gesagten so aufgestellt, dass er keinen Schatten a
Fläche wirft, wobei die Entfernung desselben von dieser ohne l
ist. Macht man nun die Einstellung auf gleiche Helligkeit der
Hälften des Gesichtsfeldes durch Verschiebung von *F*, so ist:

$$H = C' \frac{\lambda}{r^2},$$

oder mit veränderter Bedeutung von *C'*, hervorgerufen durch l
nahme auf die Meternormalkerze,

$$H = C' \frac{\lambda}{r^2} 10\,000.$$

Der Factor λ bezeichnet wieder die in Bezug auf Flammenl
der Benzinkerze vorzunehmende Correction, während die Consta
durch Messung der Helligkeit des vom Normallichte beschienenen Scl
zu ermitteln ist. Man stellt zu dem Zwecke der weissen Fläche i
Entfernung senkrecht eine Normalkerze gegenüber, eventuell eine a
nach Normalkerzen ausgemessene Flamme und stellt das Photomet
diese Fläche ein. Dann ist, wenn jetzt r_1 und λ_1 abgelesen werde

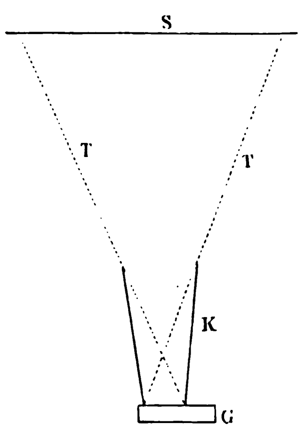
$$1 = C' \frac{\lambda_1}{r^2} 100^2,$$

oder

$$C' = \frac{r_1^2}{\lambda_1\, 10\,000}.$$

In Fällen, wo die Helligkeit der beobachteten Fläche derart gr
Werthe annimmt, dass eine Einstellung des Photometers nicht
möglich ist, werden bei *g* Schwäcl
gläser eingeschoben, und wird der A
dungsconus *K* vorgesetzt. Die nu
tretenden Werthe von *C'*, welche
ein- für allemal zu bestimmen sind
lich wie vorher C_1, C_2 u. s. w., w
jetzt mit abhängig von der Oeffi
weite des Conus, und es ist daher
erforderlich, das der ganze aus dem
tretende Strahlenkegel auf die be
tete Fläche *S* fällt (Fig. 78).

Fig. 78.



So lange die untersuchten
quellen, wie bisher angenommen, g
Farbe mit dem Benzinlicht und
Normallicht haben, bieten die be
benen Versuche keinerlei Schwier
Eine solche entsteht jedoch durc
von der Praxis meistens geforderten Ausmessungen von anders gef
Flammen. Es sind in diesem Falle die beiden Hälften des Gesicht
verschieden gefärbt, und die Einstellung auf gleiche Helligkeit is

hr direct möglich. Diese Aufgaben lassen sich nicht mehr rein ysikalisch lösen, da bis jetzt kein gemeinsames physikalisches Maass schieden gefärbter Lichtstrahlen bekannt ist, welches der Reizbarkeit s Sehorgans parallel liefe.

Weber fand nun, dass man dennoch zu Zahlenwerthen gelangen nn, welche zwar von der Invidualität des Beobachters beeinflusst sind, er für die Praxis ausreichend erscheinen. Man ermittelt sowohl die tensität anders gefärbter Flammen als auch die diffuse Helligkeit, lem man nur die Intensität J eines bestimmten Farbencomplexes misst d den Beleuchtungswerth B nach der Formel berechnet:

$$B = kJ,$$

welcher k einen Factor bedeutet, welcher von der Natur des Farbenmplexes und der Lichtquelle abhängt. Zu dem Zwecke schiebt man r das Ocular O des beweglichen Tubus ein nahezu monochromatisches s (rothes Kupferoxydulglas) und verschiebt den Rahmen in dem ten Tubus so lange, bis die beiden jetzt gleich gefärbten Hälften des ichtsfeldes gleich hell erscheinen. Hat man ein rothes Glas verndet, so gelangen nur die rothen Strahlen der Lichtquelle zur Wirng und deren Intensität zur Messung und nicht das ganze Licht. s gefundene Resultat muss dann noch mit dem Factor k multiplicirt rden, um den ganzen Beleuchtungswerth der Lichtquelle zu erhalten.

Zur Bestimmung von k benutzt man die Erkennbarkeit von schieden feinen Schraffirungen einer Zeichnung, welche auf einer chglasplatte photographisch fixirt ist. Es sind nämlich zu einem glichen Viereck acht Gruppen concentrischer Kreise vereinigt, welche h von einander durch die Stärke und den Abstand der einzelnen Kreise terscheiden und daher einen verschiedenen Grad der leichten, deutchen Erkennbarkeit besitzen. Man bringt nun an Stelle der gewöhnlichen chgläser sowohl in den drehbaren Tubus bei G, wie in den festen i F je eine solche Platte mit Zeichnungen und beleuchtet erstere durch s zu untersuchende Licht und letztere durch das Benzinlicht K. Man schiebt zunächst die Platte in dem festen Tubus so lange, bis das raffirte Viereck genau so gross erscheint wie das in dem beweglichen bus und liest diese Normalstellung (r gleich ungefähr 25 cm) ab. Auf r Platte des festen Tubus wird man jetzt eine bestimmte Kreisgruppe ch deutlich erkennen, die nächst feinere dagegen nicht mehr. Man gulirt hierauf die Beleuchtung des beweglichen Tubus derartig, dass e dort befindliche Zeichnung denselben Grad der Erkennbarkeit besitzt; ist in diesem Falle die Helligkeitswirkung des zu untersuchenden chtes der des Benzinlichtes gleich. Man erreicht dies am bequemsten, dem man den beweglichen Tubus auf einen Schirm von weissem Papier htet und diesen durch das zu untersuchende Licht beleuchtet. Durch ringe Drehungen des Schirmes lässt sich bald die gewünschte Abfung der Helligkeit erlangen. Man setzt jetzt ein rothes Glas vor s Ocularloch O und stellt unter Beibehaltung der ganzen Versuchs-

anordnung durch Verschiebung des Rahmens F in beiden Hälfte Gesichtsfeldes von O die umgebenden Flächen der Vierecke auf g Helligkeit ein, ohne auf die Zeichnungen weiter Rücksicht zu ne Wird für das rothe Licht die Stellung von $F = r_1$ erhalten, so i Factor k für die untersuchte Lichtart $k = \frac{r_1^2}{r_2}$. Dieser Factor i sich merklich mit der Farbe des zu messenden Lichtes und i eigentlich für jede Lichtart besonders bestimmt werden. Diese B mung wird jedoch nach den Versuchen von Macé de Lépina Weber wesentlich erleichtert, wenn man bei der obigen Festst von k ausser der Messung mit dem rothen Glase noch eine solcl einem grünen Glase vornimmt. Wird bei der letzteren die Einstellı erhalten, so verhalten sich die Intensitäten des grünen (Gr) un rothen Lichtes (R) $\frac{Gr}{R} = \frac{r_2^2}{r_1^2}$. Wird nun bei der Untersuchung anderen Flamme die Intensität des rothen und grünen Lichtes ge nach der Formel $J = \frac{R^2}{r^2} C$ berechnet und der Quotient aus Gr Roth $\frac{Gr}{R}$ ebenso gross wie vorher gefunden, so ist auch anzu dass der Factor k ebenfalls gleich dem früher ermittelten ist. W fand aus Versuchen mit Glühlampen folgende Beziehungen:

$\frac{Gr}{R}$	k	$\frac{Gr}{R}$	k
0,3	0,50	1,0	1,0
0,4	0,56	1,1	1,08
0,5	0,64	1,2	1,15
0,6	0,72	1,3	1,22
0,7	0,80	1,4	1,28
0,8	0,87	1,5	1,34
0,9	0,94	1,6	1,40
1,0	1,0	1,7	1,46

Ist die Farbe des untersuchten Lichtes gleich derjenigen der N kerze oder des Benzinlichtes, so ist $k = 1$. Es trifft dies jedoch zu und es ergiebt sich daher die Regel, bei Messung irgend Helligkeit immer die Intensität des rothen und grünen Lichtes zu zu bestimmen, den dem Quotienten $\frac{Gr}{R}$ entsprechenden Factor k a Tabelle zu entnehmen und damit das für das rothe Licht gef Resultat zu multipliciren. Hat die Normalkerze oder die Licht eine andere Färbung wie das zum Vergleiche dienende Benzinli

e Constanten C und C' in Bezug auf rothes und grünes Licht
ınd bei der Berechnung von R und Gr angewandt werden.
ie rothen und grünen Gläser, und besonders letztere, selten
ochromatisch sind, so wird dem Apparate neuerdings ein in
aren Tubus einzuschiebendes Spectralrohr beigegeben, um die
ı mit den reinen Spectralfarben ausführen zu können.

Weber'sche Photometer hat den Vorzug, dass man nicht nur
taler Richtung wie bei den sonst gebräuchlichen Photometern

Fig. 79.

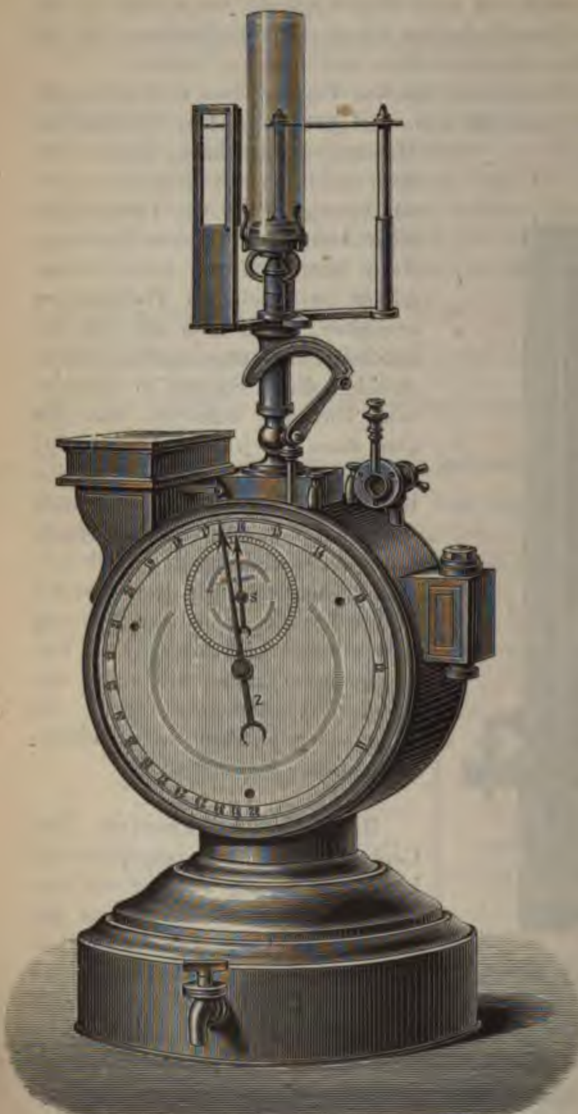


Messungen vornehmen kann, sondern auch ebenso bequem wegen der Beweglichkeit des Tubus B in jeder beliebigen anderen Richtung. Zwar lässt sich dies auch bei den früher beschriebenen Photometern erreichen, wenn man die von den Lichtquellen ausgesandten Lichtstrahlen durch Spiegel in horizontaler Richtung reflectirt; man hat aber dann für jeden Einfallswinkel des Lichtes den durch die Reflexion bewirkten Schwächungscoefficienten durch besondere Versuche zu ermitteln. Ausserdem ist das Weber'sche Photometer leicht transportabel und erfordert selbst zur Messung sehr starker Lichtintensitäten keinen grossen Raum, wie er bei den anderen Photometern durch die mehr oder weniger lange Photometerstange bedingt wird.

Betriebsphotometer. Zur Controlle des Vergasungsprocesses kommt es häufig weniger auf eine möglichst genaue, immer eine gewisse Menge Zeit beanspruchende
ler Leuchtkraft an, als auf eine angenäherte, rasch ausführbare
ıg derselben, welche meistens nur mit Sicherheit anzeigt, ob
tkraft sich verändert hat. Die diesen Zweck erfüllenden Appa-
ıen auf dem Principe, dass im Allgemeinen für verschiedenes
constanter Flammenhöhe der Consum eines Einlochbrenners
einer Argandflamme im umgekehrten Verhältniss, und bei
ı Consum die Flammenhöhe im geraden Verhältniss zur Leucht-
t. Es wird diese Eigenschaft der Flammen bei den folgenden
rn angewandt:

1) *Jetphotometer von Lowe*[1]). Bei demselben wird der und mithin auch der Consum des Gases, welches aus einem Spe

Fig. 80.



einlochbrenne strömt, const halten und di menhöhe als für die Leuc genommen; je die Höhe ist, besser ist au Leuchtkraft d ses. Eine ge liche Form de rates zeigt (a. v. S.). Au sehr genau g teten, multip den Druckme ein Einlochb aus Speckstei bracht, welch Gas durch kleinen empfin Druckregulato führt wird.

Das Ganze Abhaltung de zuges von Holzkasten mi thür und umgeben. Z lesung der Fla höhe dienen Scalen, von die eine au Glasthür, die auf einem ema weissen Glase Rückseite de stens angebra Die Scala ha Theilung entw Millimeter ode

1) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 219.

Normalkerzen, welch' letztere man auf empirischem Wege durch ichzeitige Messung desselben Gases mit einem Bunsen-Photometer iittelt hat.

Man kann auch den in Fig. 73 abgebildeten Elster'schen multicirenden Druckmesser als Jetphotometer verwenden. Man setzt auf s Ausgangsrohr mit Hahn einen Einlochbrenner und umgiebt diesen t einem graduirten Glascylinder. Die Einstellung des bestimmten uckes (15 mm) kann man durch einen Mikrometerhahn am Eingange s Druckmessers oder durch einen Druckregulator bewirken.

2) *Sugg'sches Photometer* (Illuminating Power Meter[1]). Bei mselben wird die Flammenhöhe constant erhalten, und der Verbrauch s Leuchtgases gemessen, welcher zur Erreichung dieser Höhe nothwendig . Als Brenner wird ein Sugg'scher London-Argand Nr. 1 verwendet, lcher auch als Normalbrenner zu den genaueren photometrischen ssungen dient. Bei einem Sechszehnkerzengas und bei einem Consum n 5 Cubikfuss engl. (142 Liter) beträgt die Flammenhöhe 3 Zoll gl. (76,2 mm). Bei derselben Flammenhöhe verändert sich der Consum i anderer Leuchtkraft in folgender Weise:

12-Kerzen-Gas	gebraucht	stündlich	6,65	Cubikfuss	=	184	l	Gas
14 „ „	„	„	5,72	„	=	162	„	„
16 „ „	„	„	5,00	„	=	142	„	„
17 „ „	„	„	4,70	„	=	133	„	„
18 „ „	„	„	4,40	„	=	125	„	„
19 „ „	„	„	4,20	„	=	119	„	„
20 „ „	„	„	4,00	„	=	113	„	„
25 „ „	„	„	3,20	„	=	91	„	„
30 „ „	„	„	2,60	„	=	74	„	„

Der Argandbrenner ist auf dem Ausgangsrohre eines Gasmessers gebracht, welches mit einem sorgfältig gearbeiteten Regulirhahn mit bel und Index versehen ist. Auf dem Gasmesser ist links ein Regulor vorhanden, welcher den Druck des zur Flamme strömenden Gases ihrend der Beobachtung constant erhält, rechts befindet sich ein Hahn, rch welchen man den Gasmesser ein- und ausschalten, und in diesem lle das Gas direct zum Brenner strömen lassen und den Gasmesser f Null einstellen kann. Man regulirt die Flamme auf die am Apparate gegebene Höhe ein, bringt den Zeiger *Z* des Gasmessers auf Null, und an nach Beobachtung des Gasdurchganges durch den Gasmesser wähd einer Minute, welche durch den Zeiger *s* der Secundenuhr angezeigt rd, direct auf der Theilung die Lichtstärke in Normalkerzen ablesen.

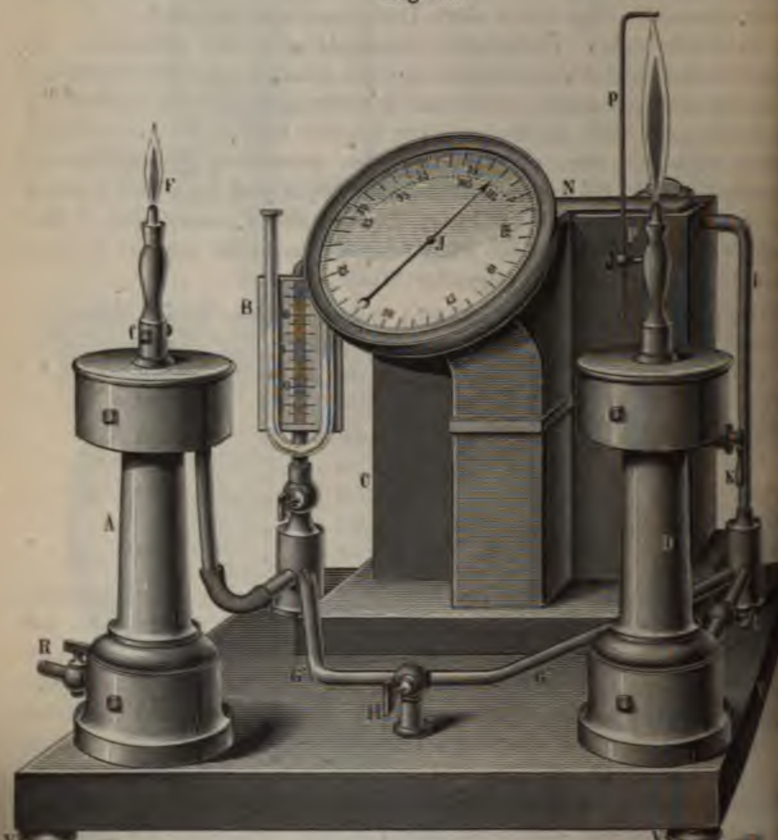
3) *Gasprüfer von Giroud*[2]) (Appareil de vérification du gaz) ig. 81, a. f. S.). Derselbe besteht aus zwei Photorheometern *A* und *D*,

[1]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 220.

[2]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 221; Fischer, Chemische Technologie · Brennstoffe, S. 94.

wie sie bereits früher S. 208 beschrieben sind, und einem Gasmesser
Durch das Photorheometer *A* wird der Druck regulirt, unter welch
man das Gas misst, durch das zweite *D* das Volumen, welches ausström
muss, damit die Flamme des Einlochbrenners auf *D* die normale Hö
von 105 mm erreiche. Letztere wird durch den Messdraht *P* bezeichn
Durch den Gasmesser *C* wird der Consum des Gases bei dieser Flamm
höhe gemessen.

Fig. 81.



Das Gas tritt in das Photorheometer *A* bei *R* ein, geht zum gering
Theile durch die Oeffnung in der Glocke und wird oben im Brenner
verbrannt, während der grössere Theil von dem Raum unter der Glock
durch den ganzen Apparat weiter geht und schliesslich zum Brenner
des zweiten Photorheometers *D* gelangt. *A* dient zur Herstellun
eines constanten Druckes von 28 bis 30 mm, unter welchem das G
im Gasmesser *C* gemessen werden soll. Man regulirt den unter d

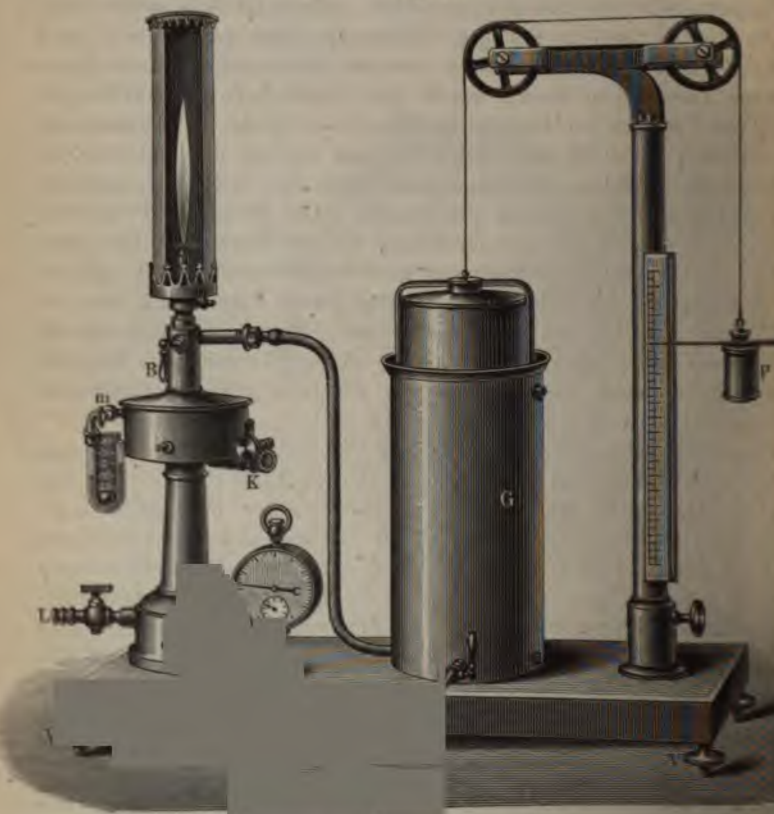
›r F' sitzenden Hahn f so, dass der gewünschte Druck am ıeter B angezeigt wird. Das Gas gelangt von hier in eine Rohr- ; mit Hahn H, welche gestattet, den Gasmesser in den Gasstrom ›der auszuschalten. Ist Hahn H geschlossen, so geht das Gas den Gasmesser und von diesem durch J und L zum Photorheo- D. Ist dagegen der Hahn H geöffnet, so strömt das Gas durch G'' nach D. Das Zifferblatt S des Gasmessers trägt zunächst eine .ng von 38 Litern, welche Menge Gas von normaler Leuchtkraft .ammenhöhe von 105 mm entspricht, sodann ist eine zweite Thei- vorhanden, welche mit den Erfahrungsziffern von Dumas und ault correspondirt, so dass man die erhaltenen Resultate direct :nen vergleichen kann, welche der französische Normal-Bengel- d am Apparat von Dumas und Regnault giebt. Der Gasmesser während einer Minute beobachtet und ergiebt die Ablesung an lben die wirklich durchgegangene Gasmenge, mit 60 multiplicirt len Verbrauch in Litern pro Stunde. Der Messdraht P wird so lt, dass er von der Brenneröffnung bis zur Flammenspitze genau ım misst. Das Photorheometer lässt bei geschlossenem Umgangs- K genau 38 Liter Gas von normalem Druck durch. Ist daher in n Falle die Flammenhöhe geringer wie 105 mm, so öffnet man K it, dass diese Höhe erreicht wird. Ist die Flammenhöhe dagegen er, so erreicht man die normale Einstellung durch theilweises ›ssen des Hahnes L in der Zuleitung.

Man führt nun den Versuch in der Weise aus, dass man in dem ı Photorheometer A den normalen Druck herstellt und das Gas , den Gasmesser zum zweiten Photorheometer D strömen lässt. schaltet den Gasmesser nach einiger Zeit aus und zwar sobald der r auf dem Nullpunkt der Theilung steht. Am zweiten Photorheo- :, zu welchem das Gas jetzt von A direct gelangt, stellt man hier- ie normale Flammenhöhe her. Ist dies geschehen, so schaltet man lasmesser für die Dauer einer Minute wieder ein und liest den m ab. Die Abweichungen vom normalen Consum von 38 Litern rechen den Veränderungen der Leuchtkraft im umgekehrten Sinne.

Der Gasprüfer wird von Giroud auch in anderer vereinfachter lt ausgeführt (Fig. 82, a. f. S.). Das Gas tritt durch ein Photo- ıeter zu einem Einlochbrenner, dessen Flammenhöhe durch den ıngshahn K auf die Höhe von 105 mm eingestellt werden kann. Bei · Höhe werden von vorschriftsmässigem Pariser Gas 38 Liter in der .e verbraucht. Brenner und Flamme sind von einem Glascylinder ben, welcher bis auf einen dem Beobachter zugekehrten Streifen wärzt und mit einer Marke für die richtige Flammenhöhe versehen Unterhalb des Brenners sitzt ein Zweiweghahn B, durch welchen as von dem Brenner abgesperrt und mit dem Gasbehälter G in ndung gesetzt werden kann. Hat man in dem Photorheometer den ıgang des Gases so einregulirt, dass die richtige Flammenhöhe

erreicht ist, so dreht man den Hahn *B* um 90^0 und lässt das Gas g
eine Minute lang statt zum Brenner in den Gasbehälter *G* strö
wobei der Druck des Gases selbstthätig durch das Rheometer cons
erhalten wird. Hierauf liest man an der Scala die eingeströmte
menge ab. Der sehr genau gearbeitete Gasbehälter *G* hat einen Q
schnitt von 0,5 qdm, so dass 38 Liter pro Stunde eine Höhe von 127
pro Minute ergeben. Das Verhältniss der Normalzahl 127 zur a

Fig. 82.



lesenen Zahl ergiebt daher das Verhältniss der Gasvolumina, welche
Herstellung gleicher Flammenhöhe oder gleicher Leuchtkraft nöthig
Hat man z. B. 124 abgelesen, so braucht man von dem untersu
Gase statt des Normalvolumens von 38 Litern in der Stunde $\frac{124}{12}$
$=$ 37,1 Liter. Bevor man den Gasbehälter zur Messung gebra
muss man erst so viel Gas einströmen lassen, dass er frei schwimmt,
die vertical verschiebbare Scala mittelst einer Schraube so einste

der Zeiger am Gegengewicht *P* auf den Nullpunkt der Theilung t.

Specifisches Gewicht des Leuchtgases. Dasselbe giebt im Allgemeinen einen Aufschluss über die Güte. Je mehr schwere Kohlenwasserstoffe, lichtgebende Bestandtheile, vorhanden sind, desto grösser wird das specifische Gewicht sein. Jedoch kann auch die Erhöhung desselben durch einen höheren Gehalt an Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd bedingt werden.

Fig. 83.



Nach Bunsen-Schilling. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschieht am bequemsten mit Hülfe des von Bunsen angegebenen und von Schilling modificirten Apparates[1]). Es kommt bei demselben das Gesetz zur Anwendung, dass die specifischen Gewichte s und s_1 zweier Gase, welche durch eine enge Oeffnung in einer dünnen Platte ausströmen, sich wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten t und t_1 verhalten, also $\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}$. Wird s als das specifische Gewicht der Luft gleich 1 gesetzt, so ist $s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}$.

In dem mit Wasser gefüllten Cylinder *B* (Fig. 83) steht der Cylinder *A*, welcher 40 mm weit, 450 mm lang und mit zwei Marken, *C* und *C'*, versehen ist. *A* ist unten offen und oben durch einen Messingdeckel geschlossen. Dieser trägt ein Thermometer, das Gasausströmungsrohr *b* und das Einströmungsrohr *a*. Durch den Dreiweghahn des Ausströmungsrohres kann der Cylinder entweder abgeschlossen oder direct mit der äusseren Luft oder mit am oberen Ende von *b* vorhandenen feinen Ausströmungsöffnung in bindung gesetzt werden. Letztere befindet sich in einer Platte aus

---

1) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 101.

Platinblech. Sie ist durch Durchstechen dieser mit einer fein
hergestellt und durch nachheriges Aushämmern recht fein ;
Das Thermometer dient zur Beobachtung, ob während des V
die Temperatur constant geblieben ist.

Um den Versuch auszuführen, füllt man, nachdem man d
von *b* in geeigneter Weise gestellt und den Hahn *a* geschlos
den Cylinder *A* mit Luft, indem man ihn aus *B* heraushebt, und
ihn durch den Hahn *b* ab. Man taucht ihn nun wieder in das (
und stellt ihn vertical auf den Boden desselben auf, was du
Messingdeckel am oberen Ende und durch die Führung am unter
von *A* mit Sicherheit geschehen kann. Dabei tritt das Wasser
den Cylinder *A*, jedoch nicht bis zur Marke *C*. Man stellt jetzt d
Dreiweghahn die Verbindung des Cylinders mit der feinen Ausstr
öffnung her und beobachtet mit Hülfe einer Secundenuhr, in wie
das Wasser von der unteren Marke *C* bis zur oberen *C'* dringt.
füllt man den Cylinder *A* von *a* aus mehrere Male mit Gas, um
vollständig zu verdrängen, und stellt dieselbe Beobachtung an wi
Luft. War nun z. B. die Ausströmungszeit der Luft 300 Secun
des Leuchtgases 200 Secunden, so ist das specifische Gewicht de

$$s_1 = \frac{200^2}{300^2} = \frac{40\,000}{90\,000} = 0,444.$$

Nach Lux. Von F. Lux[1]) ist neuerdings ein „Gaswage" ge
Apparat beschrieben worden, welcher ein directes Ablesen des spe
Gewichtes gestattet. Das eine Ende eines Wagebalkens trägt ei
von Glas oder Metall von ungefähr 2 Liter Inhalt, in welche
beständig von dem Ständer des Wagebalkens aus durch den l
hindurch hinein und aus derselben auf einem daneben liegende
wieder abgeleitet wird; das andere Ende ist zu einem mit Geger
versehenen Zeiger gestaltet, welcher sich vor einer direct das sp
Gewicht angebenden Scala bewegt. Eine Aenderung des spe
Gewichtes des Gases veranlasst auch eine solche des absoluten G
der damit gefüllten Kugel, welche durch den Ausschlag des Zei
merkbar wird. Bei der Beobachtung muss zugleich der Barome
und die Temperatur des Gases, oder (leichter) der die Kugel umg
Luft festgestellt und eine darauf bezügliche, leicht auszuführe
rection der Ablesung vorgenommen werden. Ref. hatte bis je
Gelegenheit, mit diesem Apparate zu arbeiten und die Brauc
desselben zu prüfen, er verweist daher auf die ausführliche (
bhandlung.

---

1) Journal für Gasbeleuchtung 1887, S. 251.

VII.

ie festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs.

---

1) Paraffin und Braunkohlentheeröle (Solaröl, Photogen u. s. w.).

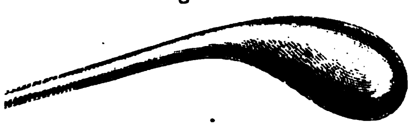
Uebersicht. *Rohstoff.* Bei Verarbeitung von Schweelkohlen, minösen Schiefern, Bogheadkohle u. s. w. auf Mineralöle und Paraffin h den Schweelprocess und darauf folgende fractionirte Destillation r. Krystallisation des erhaltenen Theers wird das Rohmaterial hweelkohle, Schiefer, Bogheadkohle) nur von Zeit zu Zeit r genaueren Prüfung unterzogen. Diese Prüfung erfolgt insbeson- dann, wenn beim Abbau der betreffenden Lager neue Strecken hlossen werden und selbstverständlich auch in allen den Fällen, in chen durch neue Bohrversuche die „Schweelfähigkeit" des erbohrten rials constatirt werden soll. Eine continuirliche Controle des weelmaterials ist in diesem Industriezweige auch schon aus dem nde nicht von Nöthen, weil der Fabrikant meistens der Besitzer der effenden Bergwerke ist, in welchen sein Rohmaterial gefördert wird, ass er in sorgfältiger Aufsicht des Bergwerksbetriebs schon genügende antie für eine gewisse Gleichmässigkeit seiner Kohlen hat.

Hülfsrohstoff. Von den übrigen in den Betrieb kommenden erialien prüft man noch von Zeit zu Zeit das Entfärbungspulver warze, der Rückstand von der Blutlaugensalzfabrikation, und Bein- warz) auf seinen Wassergehalt, sowie auch auf seine entfärbende kung gegenüber noch gefärbtem Paraffin, die zum Reinigen ver- dte Schwefelsäure auf ihren Gehalt an Schwefelsäure, das Aetz- ron auf seinen Natriumoxydgehalt. Auch Stearin und Petro- m, welche dem Paraffin bezw. dem Solaröl beigemischt werden, rliegen von Zeit zu Zeit einer Prüfung auf Schmelzpunkt, bezw. flammungspunkt.

0° bis 200°. Angezündet brennt sie leicht mit russender und verbreitet dabei einen milden brenzlichen Geruch, welcher isblasen der Flamme ähnlich dem ist, welchen Schellack unter Umständen besitzt. Kohlen, welche diese Eigenschaften zeigen, n so vorzüglicher Qualität, dass es einer besonderen Prüfung erthes zu Schweelereizwecken nicht bedarf. Andere dunklere, re und unreinere Varietäten müssen einer Prüfung auf ihre elfähigkeit unterzogen werden, es muss durch einen Schweel- im Kleinen constatirt werden, ob sie eine genügende Theer- te (mindestens 8 Proc.) liefern. Diese Versuche werden im Be- auch noch aus dem Grunde fortwährend durchgeführt, um zu iren, dass Destillations- und Condensationsapparate der Schweelerei nd functioniren. Denn da das geförderte Material an Qualität echselnd ist, kann nur durch Controlversuche im Kleinen fest- werden, ob die Apparate des Grossbetriebes richtig arbeiten. dabei als Norm, dass bei der Arbeit im Grossen nur etwa 60 Proc. der Theermenge erhalten werden, die der Versuch im Klei- die sogenannte „theoretische Ausbeute" — ergiebt. Dabei ist gesetzt, dass die Kohlen von der Probenahme in der Grube bis sführung des Schweelversuches wegen des sehr raschen Aus- ns an der Luft in luftdichten Gefässen aufbewahrt werden.

hweelversuche. Zu diesen bedient man sich einer Retorte aus schmelzbarem Glase von 150 bis 200 ccm Inhalt von (nebenstehender) langgestreckter Form. (Fig. 84.) Diese Form ist nothwendig, weil in den Retorten gewöhnlicher Art der Steigraum der Theerdämpfe ein zu hoher, die

Fig. 84.



ing in Folge davon ungewöhnlich stark und die Ausbeute an lem entsprechend zu gering ist. Auch schliesst sich der Schweel- in einer derartig geformten Retorte weit mehr dem des Gross- s an. Werden Retorten der gewöhnlichen Form genommen, man dieselben zum Schutze gegen zu starke Abkühlung von mit einer Blechhaube umgeben. In die Retorte bringt man 50 g kleinerten Schweelmaterials und verbindet sie mit einer durch Vasser gekühlten Vorlage. Letztere besteht am besten aus einem en, dünnwandigen, 3 bis $3^1/_2$ cm weiten, 15 bis 20 cm hohen ıder mit Fuss, in welchem der Retortenhals mittelst eines Korkes ist. Durch den Kork führt ein enges Entbindungsrohr die dichtbaren Gase, die man während des Versuchs zur Beurthei- Verlaufs desselben brennen lassen kann, in die Luft. Die ird mittelst Bunsen- oder Berzeliusbrenner langsam angewärmt, tärker und schliesslich mit voller Flamme so lange erhitzt, bis re Nebel erscheinen, und nichts von Belang mehr übergeht.

Man treibt dann noch den im Retortenhalse festsitzenden Theer d Erwärmen in die Vorlage und kann jetzt durch eine Wägung Wa und Theer bestimmen. Der Vorlagecylinder wird hierauf in senkrec Stellung mit heissem Wasser so weit angefüllt, dass das Niveau des ol auf schwimmenden Theeres den Rand des Cylinders erreicht. Bei n genügend eintretender Scheidung von Wasser und Theer lässt sich d ganz schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nachhelfen. Abkühlung stellt man jetzt das Ganze in kaltes Wasser, der Theer starrt und kann mittelst Horn- oder Holzspatels in Form eines Kuc leicht abgenommen werden. Er wird jetzt noch zwischen Fliesspa abgetrocknet und gewogen. Durch Verdoppelung des in Grammen gedrückten Theergewichts erhält man die betreffenden Procente. I schweelfähige Kohle muss bei einem solchen Versuche zum mindesten 9 Proc. Theer ergeben, was einer Ausbeute von 6 Proc. im Grossen spricht. Anstatt eines Cylinders kann als Vorlage auch ein Glaskölbc von etwa 200 ccm Inhalt genommen werden, dessen Inhalt man Schluss mittelst warmen Wassers in einen Cylinder oder in ein Bec glas hineinspült. Im Uebrigen wird dann wie oben beschrieben verfah

Neuerdings werden auch ganz kleine Kölbchen von beistehen Form (Fig. 85) verwendet, in welche man bloss 10 oder 20 g Schw kohle einfüllt, dabei mit gleicher Vorlage versieht, wie oben beschrie

Fig. 85.



Man destillirt so langsam, dass die aus Entbindungsröhrchen der Vorlage austre den Schweelgase nach Entzündung im sofort wieder verlöschen, also nicht we brennen. Bei dieser Probe sitzt der starrte Theer theils in der Vorlage, theils im Halse des Kölbch und muss mit einem eigens geformten Spatel, am besten einer klei Glaskrücke, sorgfältig heraus geschafft und auf ein gewogenes Uhr gebracht werden, worauf man sein Gewicht durch Wägung besti Zur Bestimmung des Wassers giesst man den Restinhalt der Vor in einen gewogenen Tiegel. Damit dasselbe nach Möglichkeit ausl wird der theerige Rand des Vorlagecylinders etwas erwärmt. Du sorgfältiges Ausschütten des festen Destillationsrückstandes kann d auch noch der Koks seinem Gewichte nach bestimmt werden.

Mit Hülfe des gefundenen Wassergehalts kann man jetzt auch die Theerausbeute für grubenfeuchte Kohle feststellen. legt dabei einen mittleren Gehalt der grubenfeuchten Kohle an 55 P Wasser und 45 Proc. trockener Kohle zu Grunde, kann sich aber hie selbstverständlich jederlei Annahme erlauben. Sind beim Schweel such beispielsweise gefunden 50,4 Proc. Wasser und 10,7 Proc. Th so ist bei 55 Proc. Grubenfeuchtigkeit der Theergehalt einer sold grubenfeuchten Kohle:

$$= \frac{(100 - 55) \times 10,7}{(100 - 50,4)} = \frac{45 \times 10,7}{49,6} = 9,7 \text{ Proc.}$$

Multiplicirt man die gefundenen Procente mit 2,2, so erhält man e Kilogramme Theer, welche man aus einer Tonne (= 2,2 Hektoliter) hle (1 Hektoliter Schweelkohle wiegt ungefähr 150 kg, eine Tonne so = 2,2 × 150 = 3,3 Metercentner) im Grossen ausbeutet. Günstig irte Schweelereien arbeiten in Sachsen mit 15 bis 20 kg Ausbeute.

Bei der Untersuchung ganz neuen Materials auf Schweeligkeit verwendet man am besten eine oder mehrere liegende Retorten s Grossbetriebes.

Beinschwarz und Entfärbungspulver oder Schwärze (kohliger kstand aus den Blutlaugensalzfabriken). Diese Materialien werden n letzten Bleichen des Paraffins in bedeutenden Massen verwendet d müssen einerseits dem geschmolzenen Paraffin die letzten Reste der rbten Beimischungen entziehen, andererseits dürfen sie keinerlei Bedtheile enthalten, die das Paraffin verunreinigen oder gar wieder en könnten. Es ist hier nicht der Ort, die Frage zu entscheiden, hes der beiden Entfärbungsmittel, Beinschwarz oder Blutlaugensalzwärze, den Vorzug verdient, es mag genügen, zu constatiren, dass in erer Zeit das letztere Material in ungleich grösseren Massen als das schwarz verwendet wird. — Unter allen Umständen müssen die ärbungsmittel feingemahlene Pulver darstellen und sollen nicht über Proc. hygroskopische Feuchtigkeit enthalten.

Bestimmung des Wassergehaltes. Diese geschieht in genlicher Weise durch Erhitzen auf 120° und Ermittelung des Gewichtsustes.

Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes. Blutlaugensalzwärze soll im wasserfreien Zustande 15 bis 20 Proc. Kohlenstoff halten. In neuerer Zeit werden auch kohlenstoffreichere Entfärbungser, mit bis zu 80 Proc. Kohlenstoff, in den Handel gebracht; es d dies Blutlaugensalzschwärzen, aus welchen mit Salzsäure die unorischen Bestandtheile (Eisenoxyd, Kalisalze u. s. w.) grösstentheils ernt wurden. Wegen höheren Preises und langsameren Absetzens es präparirten Schwärzepulvers aus dem geschmolzenen Paraffin rd meistens das alte, nicht weiter gereinigte Pulver noch immer vorogen. Eine Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wird nur in seltenen llen ausgeführt. Sie geschieht am genauesten auf elementaralytischem Wege, wobei man unter Umständen die theilweise von r Kohle herstammende, im Verbrennungsrückstande zurückgehaltene hlensäure berücksichtigen muss. Diese Methode ergiebt zwar sehr au den wirklichen Kohlenstoffgehalt, da die Wirksamkeit des terials jedoch nicht allein vom Gehalt an reinem Kohlenstoff, sondern lmehr an stickstoffhaltiger Kohle abhängt, ist sie hier weniger maassbend. Wenig genau, doch für gewöhnliche Fälle ausreichend, ist ner die Bestimmung des Kohlenstoffs durch den Gewichts-

verlust, den eine getrocknete Probe beim Veraschen nach üblich Methode erleidet. Die Ungenauigkeit rührt hier von einem eventuell Gehalt an Calciumcarbonat her, das beim Glühen seine Kohlensä theilweise oder ganz abgiebt, so dass auch diese als Kohle mit in Rec nung gezogen wird. Wenn man auch durch nachträgliches Erhitz mit Ammoniumcarbonat diesen Fehler wieder ausgleicht, so entste doch eine bleibende Ungenauigkeit dadurch, dass beim Glühen v Calciumphosphat mit Calciumcarbonat etwas von dem Calcium des letzt ren sich mit ersterem unter Freiwerden von Kohlensäure verbind Besonders beim Beinschwarz ist der hierdurch entstehende Fehl nicht unbedeutend. — Die am häufigsten angewandte Methode endli besteht in einer wiederholten Behandlung von 5 bis 10 g des Pulv mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, wodurch man al fremden Theile mit Ausnahme von Sand und gewissen Silicaten a der stickstoffhaltigen Kohle herauslöst. Man bringt das Ganze auf e gewogenes Filter, wäscht die Säure vollständig mit Wasser aus, trock und wägt. Das Gewicht giebt Kohle + Sand u. s. w. Durch Ei äschern von Filter und Rückstand, wobei die stickstoffhaltige Koh vollständig verbrennen muss, lässt sich das Gewicht des Sandes dire das der Kohle durch Differenz bestimmen. Die Methode giebt brauc bare Resultate und ist nicht mit den Fehlerquellen der vorhergehend behaftet.

Directe Prüfung auf entfärbende Wirkung. Da d Kohlenstoffgehalt eines Entfärbungspulvers keinen sicheren Anhaltspu für seine entfärbende Kraft liefern kann, weil diese auch von sein physikalischen Beschaffenheit abhängt, so muss eine directe Prüfu seiner entfärbenden Wirkung ausgeführt werden. — In einer Porcella schale schmilzt man 100 g gelbes Paraffin und fügt 1 bis 2 g bei 1 bis 110° getrocknetes Entfärbungspulver oder Beinschwarz zu, erwär 5 Minuten unter Umrühren weiter und filtrirt durch ein Papierfilter i vorgewärmtem Trichter. Das filtrirte Paraffin muss nach dem Erkal rein weiss erscheinen.

Bei vergleichenden Versuchen zur Feststellung der entfärbend Wirkung verschiedener Entfärbungsmittel verfährt man in analog Weise und wechselt nur in den Mengen des zur Entfärbung verwendet ulvers.

Prüfung auf färbende Beimischungen. Hierzu werd ige 100 g des kohligen Pulvers mit Photogen übergossen und läng it in der Wärme in verschlossener Flasche stehen gelassen. Das ü er dem Pulver stehende oder abfiltrirte Photogen muss vollkomm farblos sein. Da es jedoch Photogen giebt, das beim Stehen für s allein schon eine schwache Färbung annimmt, so stellt man bei dies Versuch, um sicher zu gehen, eine zweite Flasche mit Photogen in d Nähe der ersteren auf und überzeugt sich von ihrer Farblosigkeit.

shärfer noch als diese Methode ist die folgende: Man kocht etwa 100 g es Pulvers mit Natronlauge, lässt absitzen und beobachtet, ob die berstehende Flüssigkeit farblos ist. Schon ganz geringe Mengen nicht enügend verkohlter Bestandtheile geben sich durch Gelbfärbung der lüssigkeit zu erkennen. Endlich kann auch noch in der Weise geprüft erden, dass man eine Probe des Pulvers mit einer kleinen Menge endend weissen Paraffins schmilzt und beobachtet, ob letzteres nach em Abfiltriren des Pulvers nicht den geringsten Farbenstich angenommen hat.

Schnelligkeit, mit welcher sich ein Entfärbungspulver us dem geschmolzenen Paraffin absetzt. Vergleichende Vorersuche im Kleinen, wobei man am einfachsten das Gemisch von gechmolzenem Paraffin und Pulver in Glascylindern neben einander sich ären lässt, geben hierfür vollkommen genügende Anhaltspunkte.

Englische Schwefelsäure. Dieselbe muss mindestens 95 Proc. hwefelsäurehydrat, H_2SO_4, enthalten und ganz frei von nitrosen erbindungen sein. Die Prüfung geschieht nach den in dem Capitel: Chemische Grossindustrie" angeführten Methoden.

Aetznatron. Dasselbe soll mindestens einen Gehalt von 72 Proc. a_2O haben, frei von Natriumnitrat und möglichst frei von Natriumhlorid sein. Ueber die Prüfung desselben ist Näheres in dem betreffenen Abschnitt dieses Werkes nachzusehen.

Stearin. Dieses wird bei der Paraffinkerzenfabrikation in einer enge von 2 bis 3 Proc. zugesetzt. Da sehr hoch schmelzende, harte tearinsorten sich mit weichen Paraffinen nur unvollkommen mischen, ass ein Stearin genommen werden, dessen Schmelzpunkt ungefähr mit emjenigen des Paraffins übereinstimmt. Die Bestimmung desselben eschieht nach einer der weiter unten beschriebenen Methoden. Im llgemeinen nimmt man Stearin vom Schmelzpunkt 57 bis 60° C.

Petroleum. Dieses wird häufig zum sogenannten Verschneiden es Solaröls verwendet. Man ertheilt dem letzteren dadurch die ihm eist fehlende Dünnflüssigkeit. Die Prüfung auf specifisches Geicht geschieht nach der weiter unten beschriebenen Spindelprobe, auf euergefährlichkeit nach dem unter „Petroleum" angegebenen Verahren.

Betrieb. Theer. Die Prüfung auf die Beschaffenheit des Theeres ird sowohl bei den kleinen Schweelversuchen, als auch von Zeit zu eit im Betriebe ausgeführt. Entsprechend den verschiedenen Theeruantitäten, die hierbei zur Verfügung stehen, sind auch die angewandten rüfungsmethoden verschieden.

Oele. *Erstarrungspunkt.* Dieser wird bei den Rohölen sowie bei den **Pressölen** während des Destillationsbetriebes bestimmt, um den Punkt zu constatiren, bei welchem die Destillation des Paraffins ihren Anfang nimmt. Zu diesem Zweck lässt man, wenn man den Moment für gekommen erachtet, eine kleine Menge der aus den Blasen überdestillirten Flüssigkeit, wie dies auch schon oben für den Versuch im Kleinen beschrieben ist, auf eine, am besten mit Eis gut gekühlte Glas- oder Metallplatte, oder auch auf einen vorher einige Zeit in kaltem Wasser eingetauchten Ziegelstein tropfen und beobachtet, ob die Masse beim Herablaufen zum mindesten gallertartig erstarrt. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird das Destillat, von jetzt ab Paraffinmasse, in einen anderen Behälter abgeleitet.

Die Prüfung der Oele auf ihre Erstarrungstemperatur kann aus verschiedenen Gründen wünschenswerth sein. Im Betriebe z. B. ist es von Vortheil, die **Ablauföle**, welche bei der zweiten bis vierten Krystallisation des Paraffins fallen, durch Abkühlen darauf zu prüfen, ob das Paraffin genügend aus denselben ausgeschieden ist. Sie sollen nicht über — 5° erstarren. Ebenso stellt man an diejenigen schweren Oele, welche als feinere Maschinenschmieröle abgesetzt werden, die Anforderung, dass sie nicht über 0° fest werden. Die Probe wird einfach in der Weise angestellt, dass man in ein dünnwandiges Reagenzglas eine etwa 7 cm hohe Schicht des Oeles giesst, ein Thermometer einsenkt, oben lose verstopft, das Ganze in eine Mischung von Eis und Kochsalz einsetzt und die Temperatur beobachtet, bei welcher das Festwerden erfolgt.

Bestimmung des Kreosots. Diese geschieht 1) sowohl im Rohöl, um die ungefähre Menge des zum Reinigen nöthigen Aetznatrons zu ermitteln, als auch 2) in den **raffinirten Oelen**, um sich von der genügenden Reinigung derselben zu überzeugen. In beiden Fällen wird nach der gleichen Methode gearbeitet. Der Kreosotgehalt des Rohöls ist sehr schwankend. In extremen Fällen bewegt er sich zwischen 2 und 20 Proc., bei gewöhnlichen Oelen zwischen 5 und 6 Proc. Wenn er über 10 Proc. steigt, so wird das betreffende Oel einer nochmaligen fractionirten Destillation unterworfen und werden dabei nur die zuerst überdestillirenden Theile, die kreosotarm sind, aufgefangen. Während der Destillation werden dann Kreosotbestimmungen ausgeführt, um den Punkt zu ermitteln, bei welchem der Kreosotgehalt zu hoch (über 10 Proc.) steigt.

Bei der **Bestimmung des Kreosotgehaltes nach Volumprocenten** wird ein bestimmtes Volumen des kreosothaltigen Oeles mit Natronlauge geschüttelt und die Volumenverminderung bestimmt, welche das Oel in Folge der Abgabe des Kreosots erleidet. Da sich Kreosotnatrium und Natronlauge nicht mit einander vermischen, ersteres vielmehr in Form einer dunklen Schicht in der Mitte zwischen Oel und Aetznatron sich ansammelt, kann man auch das Volumen dieses Kre-

natriums ablesen, und da es ungefähr zu gleichen Volumtheilen aus Kreosot und aus Natron besteht, daraus den Kreosotgehalt berechnen. Je nach der Menge des Oels, das man zur Untersuchung verwenden will, werden graduirte Cylinder von 100 bis zu 1000 ccm Inhalt zu dem Versuch genommen. Man füllt z. B. in einen Cylinder von 1000 ccm 800 ccm Rohöl und 200 ccm Natronlauge vom specif. Gew. 1,36 (1,35 bis 1,40), schüttelt gut durch und lässt die drei Schichten sich scheiden. Die von der Oelschicht verschwundenen Cubikcentimeter dividirt durch 8 zeigen direct die Volumprocente Kreosot an, die in dem Rohöl enthalten sind. Oder aber, man bringt, wenn nur wenig Oel zur Prüfung vorhanden ist, 50 ccm Oel mit 10 ccm Natronlauge in einen graduirten Cylinder von 100 ccm Inhalt, schüttelt gut durch und lässt die Stoffe sich scheiden, das Volumen der Mittelschicht (Kreosotnatrium), in Cubikcentimetern ausgedrückt, giebt dann, da nur 50 ccm Oel angewandt wurden, direct die Volumprocente des Kreosots an. Für den Fall, dass die Trennung der Schichten nicht genügend eintreten will, kann durch vorübergehendes Erwärmen (Einstellen in warmes Wasser) nachgeholfen werden. Da, wie sich Ref. überzeugt hat, die verschiedenen Kreosotnatriumschichten nicht immer zu gleichen Theilen aus Kreosot und Natron bestehen, empfiehlt sich jedenfalls die erstere der beiden Bestimmungsmethoden (Ablesen der Volumverminderung des Oeles) unter allen Umständen als die sicherere.

Soll der Kreosotgehalt nach Gewichtsprocenten ermittelt werden, so muss man vor und nach dem Schütteln mit Natronlauge das specifische Gewicht des Oeles nach der unten zu beschreibenden Methode bestimmen. Durch Multiplication der Anzahl der angewendeten Cubikcentimeter mit dem specifischen Gewicht erhält man das absolute Gewicht des angewendeten Oeles in Grammen, während die Multiplication der nach dem Schütteln restirenden Cubikcentimeter des Oeles mit dessen specifischem Gewicht das absolute Gewicht ergiebt. Die Differenz der beiden Oelgewichte giebt das Gewicht des Kreosots in Grammen, die sich dann leicht in Procente umrechnen lassen. Ist z. B. das specifische Gewicht des Rohöls 0,859, dessen angewandtes Volumen 800 ccm, das specifische Gewicht des Oeles nach dem Schütteln mit Aetznatron 0,854, das Volumen noch 750 ccm, so erhält man die Gewichtsprocente Kreosot nach der Formel:

$$\frac{(800 \times 0{,}859) - (750 \times 0{,}854)}{(800 \times 0{,}859)} \cdot 100 = 6{,}7.$$

Bestimmung des specifischen Gewichts der Oele. Diese wird im Destillationsbetriebe zur Beurtheilung der übergehenden Fractionen und zur Leitung des Betriebes fortwährend ausgeführt und liefert beim Verkauf der Oele dem Abnehmer die für ihn wichtigsten Anhaltspunkte. Bei der Destillation des Rohöls werden die übergehenden Producte gewöhnlich in drei Theile — leichtere Oele (bis zum specif.

Gew. 0,850), Rothöl (Green-oil: bis zur Erstarrung des Destillates) und Rohparaffin — getrennt aufgesammelt; es muss hierbei selbstverständlich durch Bestimmung des specifischen Gewichts der übergehenden Theile der Punkt festgestellt werden, wo die erste Fraction beendigt ist und die zweite beginnt. Das leichte Oel, von dieser ersten Destillation des Rohöls herrührend, wird nun einer weiteren Rectification unterworfen, wobei dann gewöhnlich wieder in drei Fractionen — Benzin oder Photogen (specif. Gew. 0,760 bis 0,800), Solaröl (specif. Gew. 0,810 bis 0,830) und Gelböl (specif. Gew. 0,840 bis 0,860) — geschieden wird.

Als Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mineralöle bedient man sich fast ausschliesslich der Aräometer, und zwar besonderer Oelspindeln von derjenigen Construction, wie sie vom „Verein für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S." festgesetzt worden ist [1]). Der ganze Satz enthält neben dem Glascylinder zur Aufnahme des zu prüfenden Oels drei Spindeln für die specifischen Gewichtsintervalle 0,700 bis 0,800; 0,800 bis 0,900; 0,900 bis 1,000, wobei jedoch die Decimalstellen als ganze Zahlen figuriren, so dass sich specifische Gewichtsgrade ergeben von 700 bis 800, 800 bis 900 und 900 bis 1000. In diesen Graden sind die Angaben dieses Fabrikationszweiges gewöhnlich gemacht. Die Spindeln enthalten zugleich kleine Thermometer, auf welchen die Normaltemperatur, d. i. 14° R., besonders angezeichnet ist. Für jeden Temperaturgrad über bezw. unter der Normaltemperatur muss ein specifischer Gewichtsgrad zugezählt resp. in Abzug gebracht werden, um das wirkliche specifische Gewicht zu erhalten. Im Uebrigen ist die Handhabung dieser Apparate ganz die gleiche, wie bei jeder aräometrischen Probe. Auch die Vorrichtungen, welche am Ende der Kühlschlangen angebracht sind, um eine continuirliche Beobachtung des specifischen Gewichtes der ablaufenden Oele zu ermöglichen, schliessen sich in ihrer Einrichtung den bekannten Apparaten der Branntweinbrennereien, der Schwefelsäurefabriken u. s. w. an oder sind noch einfacher construirt.

Kohlenrückstände (Beinschwarz oder Schwärze mit Paraffin imprägnirt). Die Prüfung derselben auf ihren Paraffingehalt geschieht nach der weiter unten (unter „Ozokerit") genauer beschriebenen Methode.

Erzeugniss. Paraffin. *Aeussere Merkmale* (deren sich der Praktiker bei Beurtheilung eines Paraffins bedient). Diese bestehen in der vollständig weissen Farbe, einem hellen Klange beim Anschlagen, völlig trockenem Anfühlen, gleichmässig durchscheinender Beschaffenheit, krystallinischer Structur, Geruchlosigkeit des Materials.

Schmelzpunkt. Das Paraffin wird sowohl im Betriebe während der verschiedenen Raffinationsstadien, als auch vor Allem als fertige Waare auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Innerhalb gewisser Grenzen

[1]) Zu beziehen von Ferdinand Dehne, Halle a. S.

es der Fabrikant in der Hand, Paraffinsorten von beliebigen Schmelzkten zu erzeugen und es werden in der That von den deutschen riken zur Zeit Paraffine, die bei gewöhnlicher Temperatur Talgistenz zeigen, bis zu solchen vom Schmelzpunkt 61° C., in den del gebracht. Je höher der Schmelzpunkt, desto werthvoller ist das erial (per 50 kg wird für jeden Grad höheren Schmelzpunkt ½ bis ark mehr bezahlt). Da demnach für den ganzen Paraffinhandel der aelzpunkt der Waare von allergrösster Bedeutung ist, und da sich 'olge der Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden sehr ig Differenzen zeigten, hat der „Verein für Mineralöl-Industrie zu e a. S.“ eine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes (eigent-Erstarrungspunkt) festgesetzt, die im Paraffinhandel der dortigen 'nd für die Geschäfte maassgebend ist.

Bestimmung des Schmelzpunktes (Erstarrungspunktes) Paraffins nach der Methode des Vereins für Mineralöl-ustrie. Die Methode beruht auf der Beobachtung des Temperatures, bei welchem ein geschmolzener Paraffintropfen zu erstarren ant. In Folgendem ist die officielle Vorschrift dem Wortlaute nach ergegeben:

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm e und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt und das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden ffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein es Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer von der durch den in für Mineralöl-Industrie festgestellten Einrichtung so tief eingeht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paaauge ein Häutchen bildet, wird der Schmelz- resp. Erstarrungspunkt er Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation s das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor uft geschützt werden, auch darf der Hauch des Mundes beim Beoben der Scala das Paraffinauge nicht treffen“ [1]).

Die Methode erfordert, wenn sie genaue Resultate ergeben soll, eine minutiöse Durchführung. Schon wenn z. B. das Wasser von ng an etwas höher als nach Vorschrift erhitzt wird, erhält man ein ichendes Resultat. Der Tropfen geschmolzenen Paraffins breitet in Folge dünner Consistenz viel weiter aus und der Schmelzpunkt niedriger. Je weniger dagegen das Wasser über den Schmelzpunkt Paraffins erhitzt wird, desto mehr wölbt sich der Tropfen über dem erniveau und desto höher fällt der Schmelzpunkt aus. Auch erhält

---

[1]) Vom „Verein für Mineralöl-Industrie“ geprüfte Thermometer sind zu be- von Ferd. Dehne zu Halle a. S. Die Temperaturgrade gehen von bis 100° C.

man wegen stärkerer Luftkühlung einen höheren Schmelzpunkt, wenn das Bechergläschen bis an den Rand mit Wasser gefüllt, als wenn es beispielsweise nur halb angefüllt ist. Auch die Zimmertemperatur ist von Einfluss; nach einem Privatübereinkommen werden die Bestimmungen wo möglich in Räumen von $17^1/_2{}^0$ C. ausgeführt. Insbesondere aber muss die Probe vor jedem kalten Luftzuge sorgfältig geschützt werden, darf z. B. in der Winterzeit einem kalten Fenster nicht zu nahe stehen. Es empfiehlt sich sehr, das Bechergläschen mit dem Paraffintropfen in einem mit Thürchen versehenen Glaskasten aufzustellen, durch dessen Holzdeckel das Thermometer, mittelst eines Korkes oder eines besonderen Gestelles befestigt, in das Bechergläschen eintaucht. Der Kasten hat eine Höhe von etwa 20 cm, eine Breite und Tiefe von je 10 cm und wird derart in einiger Entfernung von dem Fenster aufgestellt, dass sich für das Auge des Beobachters das Licht auf der Oberfläche des Tropfens spiegelt. Hierbei lässt sich am genauesten der Punkt erkennen, bei welchem eine irisirende Haut mit krystallinischer Erstarrung auf dem Tropfen sich zu bilden beginnt. Uebrigens fallen trotz aller Sorgfalt die Resultate nach dieser Methode immer etwas höher aus, als die in chemischen Laboratorien meist üblichen und jedenfalls auch richtigeren Schmelzpunktsbestimmungen in Capillarröhrchen. Endlich muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei Paraffinen, die aus sehr niedrig schmelzenden und sehr hoch schmelzenden, also sehr weichen und sehr harten Massen gemischt sind, dadurch leicht eine Täuschung in der Bestimmung des Schmelzpunktes entsteht, dass sich an der Oberfläche eine feste Haut bildet, die, weil sie amorph und durchsichtig ist, unter Umständen kaum gesehen werden kann. Hat man es mit solchen Paraffinen zu thun, so muss man durch Berührung und Bewegung des Tropfens mittelst eines feinen Platindrahtes die gebildete Haut durch die Faltenbildung wahrzunehmen suchen. — Ebenso wichtig für die Erlangung des richtigen Schmelzpunktes einer Paraffinmasse ist übrigens die Art und Weise der Probenahme. Da die Paraffinplatten, -kerzen u. s. w. selbstver[illegible]lich von der Oberfläche her erstarren, sammeln sich währe[illegible]starrens im Inneren immer, nach Art einer Mutter[illegible]chmelzbare Massen an, die dann bei noch weiterer Ab[illegible]benfalls fest werden, sich aber mit dem vorher Erstarrten [illegible]chen. Daher kommt es, dass, wenn die Schmelzprobe aus [illegible] einer Paraffinmasse entnommen wird, der Schmelzpunkt [illegible]iger ausfällt, als mit Paraffin von der Aussenseite. Je [illegible]effende Stück Paraffin ist, desto verschiedener sind die [illegible] inneren und äusseren Theile. Man muss deshalb [illegible] bei der Entnahme der Probe entsprechende Mengen [illegible] Theile zu mischen. — Ein besonderer Missstand [illegible] Schmelzpunktes von Paraffinkerzen mit Stearin [illegible] ein, dass das Paraffinauge kurz vor Eintritt des [illegible] anfängt nach verschiedenen Richtungen auszulaufen

Man muss für genauere Bestimmungen hierbei häufig andere Methoden zur Feststellung des Schmelzpunktes zu Hülfe nehmen.

Bestimmung des Schmelzpunktes (Erstarrungspunkt) des Paraffins nach englischer Methode. In England und theilweise auch noch in Deutschland wird der Schmelzpunkt des Paraffins nach folgender Methode bestimmt. Auf den Boden eines Glaskölbchens von etwa 150 ccm Inhalt bringt man so viel Paraffin, dass es in geschmolzenem Zustande das Eintauchen des länglichen Quecksilbergefässes eines Thermometers ermöglicht. In dem Halse des Kölbchens ist das Thermometer mittelst eines mit Luftrinne versehenen Korkes so befestigt, dass es durch Verschiebung beliebig höher oder niedriger gestellt werden kann. Man erwärmt vorsichtig bis zur vollständigen Verflüssigung des Paraffins und taucht das Thermometer ein. Nachdem letzteres sich erwärmt hat und wieder so weit nach oben verschoben ist, dass das Quecksilbergefäss über dem Paraffinniveau steht, wird das Kölbchen derart gegen das Licht zu aufgestellt, dass eine Spiegelung auf dem Quecksilbergefäss zu bemerken ist. So lange das Paraffin flüssig ist, bleibt die Spiegelung vollständig klar, wie bei Wasser; sobald aber durch die eingetretene Abkühlung das Paraffin erstarrt, tritt deutliches Erblinden ein. In diesem Moment wird die Temperatur am Thermometer abgelesen. Da man, dass der am Thermometergefäss immer anhängende Tropfen jedesmal zuerst erstarrt, hat man ein Mittel, den ungefähren Zeitpunkt des Erblindens schon vorher kennen zu lernen, um dann schärfer beobachten zu können. Die Methode hat den grossen Vorzug, dass leichter eine Durchschnittsprobe auszuführen ist, sowie dass eine Controlbestimmung durch schwaches Wiedererwärmen des Quecksilbergefässes, Aufstellen und Beobachten in der gleichen Weise wie beim ersten Versuch sehr rasch und leicht ausgeführt werden kann. Weniger zu empfehlen ist die Abänderung der letzteren Methode dahin, dass man nur das Thermometer erwärmt, das heisse Quecksilbergefäss an das zu untersuchende Paraffin andrückt, um auf diese Weise den geschmolzenen Paraffinüberzug zu erhalten, worauf in der gleichen Weise die Erstarrung des Paraffins durch Erblinden beobachtet wird. Insbesondere fällt dabei der Bezug einer richtigeren Durchschnittsprobe vollständig fort.

Die beiden beschriebenen Methoden geben nicht den eigentlichen Schmelzpunkt, vielmehr den Erstarrungspunkt des geschmolzenen Paraffins an. Beide sind aber nicht identisch, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Paraffin Nr. 1 . . .	52,5° C.	51,2° C.
„ Nr. 2 . . .	74,3° C.	71,2° C.
„ Nr. 3 . . .	64,0° C.	62,8° C.
Ceresin, gelb . . .	78,2° C.	76,6° C.
Ceresin, weiss . . .	74,0° C.	71,5° C.
Hammeltalg, frischer .	46,0° C.	36,0° C.
Rindstalg, frischer . .	43,0° C.	33,0° C.

Die Paraffinproducenten arbeiten sonach, unter Berücksic des Umstandes, dass das Paraffin um so theurer bezahlt wird, j sein Schmelzpunkt liegt, zu ihren Ungunsten, wenn sie den Ersts punkt als Norm nehmen und es dürfte sich für sie auch eine w Schmelzpunktbestimmung (S. 260) viel mehr empfehlen.

Oele. Die Prüfung derselben geschieht hauptsächlich im betriebe, also gelegentlich ihrer Gewinnung, und bezieht sich z auf specifisches Gewicht, worüber die genaueren Angabe weiter oben (S. 251) gemacht sind. Will man das Solaröl auf gefährlichkeit untersuchen, so geschieht es nach den unter leum" beschriebenen Methoden. Bei der Prüfung der Oele ı nügende Reinigung lassen sich Reste von Brandharz durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, wobei das (eventuell dunkel färbt, Kreosot durch Ausschütteln mit Was Versetzen des wässerigen Auszuges mit Eisenoxydlösung — e nur minimaler Kreosotgehalt bedingt eine dunkle Färbung —, und basische Substanzen mittelst Lackmuspapier nachweis

Erstarrungspunkt. An diejenigen schweren Oele, we Maschinenöle, also als Schmieröle [1]), abgesetzt werden, wird forderung gestellt, dass sie nicht über 0° erstarren. Man fü Probe in der S. 311 beschriebenen Weise aus. Im Uebrigen erf Verkauf der verschiedenen noch nicht näher bezeichneten schwe (Gelböl, Gasöl etc.) fast nur nach specifischem Gewicht ur dem Aussehen.

Grude (der Koksrückstand aus den Schweelretorten). Die da man sie neuerdings als Brennmaterial verwendet, von Zeit auf ihren Aschengehalt nach gewöhnlicher Methode geprüft. falls darf sie nur ganz geringe Mengen in Wasser löslicher Sal halten. Ausserdem untersucht man höchstens noch, ob sie beim I auf Platinblech oder in einem eisernen Löffel an freier Luft theerigen Geruch und keine Dämpfe mehr liefert, ob sie also volll verkokt ist, weil sonst ihre Verwendung in den Grudeöfen Beläst zur Folge haben würde.

2) Ozokerit und Ceresin.

Uebersicht. Die Fabrikation des Ceresins und der versch Ceresinpräparate aus galizischem Ozokerit oder Erdwachs ist Einzelnen noch nicht allgemein bekannter und, sofern die betr Methoden und Apparate nicht der ungleich ausgebildeteren I

[1]) S. das Capitel „Schmiermaterialien" (S. 310).

Mineralölindustrie entlehnt sind, bezüglich seiner Technik noch der rollkommnung fähiger Industriezweig. Auch die Controle im Betrieb Ceresinfabriken ist eine noch unvollkommene, kann auch zur Zeit h eine einfache sein, denn das Material kommt dem Fabrikanten in wenigen Metamorphosen, die es durchzumachen hat, kaum ausser gen und endlich sind die Operationen, welche ausgeführt werden, um von Natur gefärbte Material in ungefärbten, „gebleichten" Zustand zuführen, in chemischer Beziehung so einfach, dass es besonderer enschaftlicher Methoden, um den richtigen Verlauf derselben zu rwachen, nicht bedarf.

Der Rohstoff, Ozokerit, wird von Zeit zu Zeit, die Erzeugnisse, verschiedenen Sorten von Ceresin, werden regelmässig auf ihren melzpunkt geprüft; im Betrieb sind nebst mehreren äusseren, an in Verarbeitung begriffenen Wachs auftretenden Merkmalen nur die Beobachtungen mit dem Thermometer von Bedeutung. Nur in en Etablissements prüft man in neuester Zeit die verschiedenen, Handel vorkommenden Entfärbungspulver auf ihre entfärbende kung, die Kohlungsrückstände auf ihre genügende Erschöpfung an in, die rauchende Schwefelsäure auf ihre Stärke und Reinheit, das natron auf seinen Gehalt.

Rohstoff. Ozokerit (Erdwachs). Die Prüfung desselben eckt sich auf Schmelzpunkt, Reinheit und Ausbeute.

Schmelzpunkt. Dieser wird nach den weiter unten bei der fung des Ceresins angegebenen Methoden bestimmt. Die in Galizien rderten handelsüblichen Waaren schwanken im Schmelzpunkt zwi- n 50 und 80° C., doch sind die in der Mitte liegenden, also etwa chen 60 und 70° schmelzenden Sorten die beliebtesten. Die niedriger melzenden (bekanntlich giebt es Ozokerit, der schon bei gewöhnlicher peratur Talgconsistenz zeigt) geben ein zu weiches Ceresin, die sehr schmelzenden dagegen mischen sich in der Fabrikation schwer mit Schwefelsäure, lassen sich also nur schlecht verarbeiten.

Reinheit. Zur Beurtheilung dieser bieten schon Farbe und ctur gewisse Anhaltspunkte; die reinsten Sorten sind hell und haben strahlige, fast krystallinisch erscheinende Structur. Der Geruch f nicht empyreumatisch asphaltartig sein. Verunreinigt ist das Ma- al hauptsächlich durch Wasser, Rückstände aus den Petroleum- erien, durch das sogenannte Bollankawachs (ein unangenehm riechen- bei Drohobicz vorkommendes Erdwachs von sehr geringer Qualität), durch erdige wie durch asphaltartige Beimischungen, welch letztere durch Ueberhitzung des Wachses beim Ausschmelzen bilden und einigungsprocess nicht unerheblich erschweren.

Die Nachweisung und Bestimmung des Wassers geschieht annähernd und wird durch Erwärmen einer mindestens 20 g betra-

genden Probe des Ozokerits bis auf 120° C. in einer kleinen Retort gut gekühlter Vorlage ausgeführt. Die Vorlage wird vor- und na gewogen und ergiebt so den ungefähren Wassergehalt (meist ist Wasser etwas Oel beigemischt).

Rückstände von der Petroleumverarbeitung, andere weiche und ölhaltige Abfälle, welche dem Ozo aus betrügerischer Absicht nicht selten zugesetzt wer lassen sich, sofern sie in erheblicheren Mengen vorhanden sind, zu mit dem Wasser (in der kleinen Retorte mit Vorlage) erkennen; wird dabei auf 150° erwärmt. Wasser und Oel destilliren über werden gewogen. Man muss sich übrigens hüten, aus dem Auf geringer Mengen von Oel bei diesem Versuch auf die Anwesenheit absichtlichen Beimischung zu schliessen, da sehr viele Ozokerits beim Erwärmen auf 150° mit den Wasserdämpfen geringe Menge Oel abgeben. Als Norm für reine und gute Ozokeritsorten gilt dass die Gesammtmenge von Wasser und Oel 5 Proc. des Ozo gewichtes nicht übersteigen darf.

Das Bollankawachs lässt sich nur durch den Geruch, durch Aussehen und Consistenz erkennen; chemische Methoden für Nachweisung existiren noch nicht, was in der grossen Aehnlichkei Materials mit dem Ozokerit seinen Grund hat.

Erdige Theile kommen in dem Ozokerit vor in Folge sorgfältiger Arbeit beim Ausschmelzen des Materials, werden j auch in betrügerischer Absicht zugesetzt. Ihre Nachweisung ges durch Auflösen von 5 bis 10 g Erdwachs in dem drei- bis vierf seines Gewichts an Petroleumbenzin oder auch gewöhnlichem Petr unter schwachem Erwärmen. Man filtrirt durch ein gewogenes wäscht mit Petroleumbenzin aus, trocknet und wägt den erdigen stand.

Durch Ueberhitzen verbrannte, asphaltartige Beimischu die durch unvorsichtiges Ausschmelzen des Wachses sich bilden, sich schon an der dunklen Farbe des Materials, besser noch a dunklen Färbung einer in Petroleumbenzin gelösten Probe erk Stark verbrannte Wachstheile sind überhaupt unlöslich in jener F keit und geben sich durch einen kohligen Rückstand zu erkennen.

Ausbeute. In England, wo der Ozokerit zur Zeit nicht geb sondern auf Paraffin und Oel abdestillirt wird, prüft man das M von Zeit zu Zeit durch eine Destillationsprobe im Kleinen. Dr. well bedient sich dazu einer kupfernen Retorte von etwa 1 Liter deren Helm luftdicht aufzuschrauben ist, und durch welchen ein nes Rohr auf $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären gespannten Wasserdampf oberen Theil der Retorte führt. Letztere wird mit einer gew Menge Ozokerit bis auf etwa $^2/_3$ angefüllt und auf Kohlen- oder G erhitzt. Der Helm communicirt mit einer guten Kühlvorrichtun

Verwendungen, die das Ceresin findet, jedenfalls diejenigen, Schmelzpunkt ungefähr mit dem des Bienenwachses übereinstim also bei 60 bis 65° schmelzen.

Schmelzpunktbestimmungen. Diese werden meiste der sehr einfachen, für die Zwecke des Ceresingeschäftes ge scharfen Methode von Pohl ausgeführt. In dem etwa 20 bi langen, 1,5 bis 2 cm weiten Glasrohr *a* (Fig. 86) ist das Ther *b* mittelst eines mit Luftrinne versehenen Korkes so befestigt, d das Quecksilbergefäss fast ganz im untersten Theile des Gl befindet. An dem Quecksilbergefässe wird durch Eintauchen geschmolzene Material ein kleines Quantum Ceresin befestigt

Fig. 86.



Fig. 87.



Ganze wird dann in das mit Wasser gefüllte Becherglas *c* ein und letzteres allmälig erwärmt. In dem Moment, in welchem da einem mit warmem Wasser geheizten Luftbad befindliche Cer dem Thermometer schmilzt und von dem Quecksilbergefäss al wird der Schmelzpunkt abgelesen. Die andere, etwas genauer thode von Kletzinsky, deren man sich in der Ceresinindustrie falls bedient, besteht in dem Anschmelzen eines etwa linseng Stückchens Ceresin an die tiefste Stelle eines in einem sehr s Winkel nach unten gebogenen Glasstabes *a* (Fig. 87), welcher Becherglas direct in Wasser eingehängt wird. Neben diesem Gl wird ein Thermometer *b* so aufgestellt, dass das Quecksilber unmittelbar neben das angeschmolzene Ceresinstückchen zu stehen k

rwärmt das Wasser allmälig und beobachtet an dem Thermometer mperaturgrad, bei welchem sich das schmelzende Ceresinstückchen m Glasstabe loslöst und nach oben schwimmt. Selbstverständlich n auch hier die beim Paraffin und a. a. O. beschriebenen Methoden melzpunktbestimmung angewendet werden.

Verfälschungen. Ebenso wie man das Ceresin in bedeutenden theuereren Materialien, insbesondere dem Bienenwachs, zusetzt, selbst wieder in grossartigem Maassstab durch Zusatz anderer lien verfälscht. Seltener geschieht dies durch Beimischung von wachs oder Carnaubawachs, es sei denn, dass man ihm, da den Geruch des Bienenwachses annimmt, etwas des letzteren mal auch eine geringe Quantität Honig) zusetzt. Während die eisung des Paraffins auf hinreichend einfachem Wege nicht h ist, gelingt es leicht, wachs- und fettartige Körper durch fung und Ausscheidung der Fettsäuren aus der wässerigen Seifen- vermittelst Salzsäure oder Schwefelsäure zu erkennen. Fichten- und andere billige Harze werden dem Ceresin in neuerer Zeit sem Maassstab als Verfälschungsmittel zugesetzt, ja der Ceresin- r verlangt von dem Producenten vielfach ein Ceresin mit Harz- selbstverständlich unter entsprechender Preisreduction.

ie Nachweisung des Harzes bietet keinerlei Schwierigkeiten. schieht nach Versuchen des Ref. am einfachsten durch Kochen etwa erbsengrossen Stückchens Ceresin mit 1 bis 2 ccm concen- Natronlauge, welche mit dem Zehnfachen destillirten Wassers ver- ist. Nachdem das Ceresin sich oben abgeschieden hat und erstarrt esst man die wässerige Lösung ab und säuert mit Salzsäure an. s Harzsäure scheidet sich als Niederschlag aus.

quantitativen Bestimmung werden circa 2 g des zu unter- Ceresins in einer kleinen Porcellanschale abgewogen, mit 5 g her Natronlauge (25 Proc. NaOH-Gehalt) übergossen und Umrühren gekocht. Die gekochte Flüssigkeit übergiesst man mit lem zwanzigfachen Volum Wasser und kocht dann weiter, bis der Alkohol verjagt ist. Letzteres ist nothwendig, weil sonst etwas n gelöst bleiben könnte. Nach Erkalten des Ganzen wird die ige Flüssigkeit von dem erstarrten Ceresinkuchen abgegossen und er mit Wasser so oft unter jedesmaligem Kochen und Wieder- en gewaschen, bis alles Lösliche entfernt ist. Man prüft auf noch dene Seife durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure; so lange lkalische Seifen ausgewaschen werden, entsteht auch noch eine ng. Der Rest wird in der Schale bis zur vollständigen Verjagung assers auf 100 bis 110° erwärmt und gewogen. Der Gewichts- entspricht dem zugesetzten Harz. Es ist bei dieser Probe ein Ueberschuss von Alkali zu vermeiden, da die gebildete Harzseife selben fast völlig unlöslich ist, bei überschüssigem Alkali demnach

beim Ceresin zurückbleibt. Nur durch oftmaliges Auswaschen Wasser lässt sich dann die so ausgeschiedene Seife von dem Ce trennen.

Kohlungsrückstände. Sowohl die Filtrationsrückstände, als die in grossen Massen resultirenden Pressrückstände aus Warmpr und die Presskuchen aus Filterpressen enthalten immer noch sehr trächtliche Mengen (bis zu 33 Proc.) Ceresin, weshalb sie in neuerer in gut eingerichteten Fabriken nachträglich noch ausgelaugt werden. empfiehlt sich, diese Rückstände von Zeit zu Zeit vor dem Auslau insbesondere aber nachher, um sich von deren genügender Macera zu überzeugen, auf das darin noch vorhandene Ceresin zu prüfen.

1. Die einfachste, jedoch nicht sehr genaue Methode bes darin, dass man etwa 25 bis 50 g der gröblich zerkleinerten Rückstä in eine nach Art einer Bürette mit Glashahn eingerichtete Glasr von etwa 100 ccm Inhalt einfüllt und, bei unten geschlossenem Hahn, einem Lösungsmittel für Ceresin, am besten Schwefelkohlenstoff Petroleumbenzin, einige Stunden stehen lässt, dann die Flüssigkeit ab und durch neue ersetzt, so lange, wie noch Ceresin vorhanden ist. Filtration der Flüssigkeit in einen gewogenen Glaskolben destillirt die Lösungsflüssigkeit ab, erhitzt den Rückstand im offenen Gefäss 110° und wägt. Die Filtration lässt sich in den meisten Fällen dad umgehen, dass man den unteren Theil der Extractionsröhre mit gezupfter Baumwolle anfüllt, welche dann als Filter dient.

2. Eine andere, genauere Methode besteht darin, dass man zerkleinerten Rückstände in einer kleinen Kochflasche mit dem Fün Zehnfachen ihres Volumens Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbe übergiesst, mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler bindet und eine halbe Stunde lang kocht. Die Lösung wird als von den Rückständen durch ein Filter in eine gewogene Flasche geg und hier auf gewöhnliche Weise der Destillation unterworfen. zweites und drittes Extract, auf dieselbe Weise wie das erste ber wird ebenfalls destillirt, der Rückstand durch Destillation vollkom vom Lösungsmittel befreit, bei 110° getrocknet und gewogen.

3) Petroleum.

Uebersicht. *Rohstoff.* Die Eigenartigkeit der Ueberfüh des Rohpetroleums von dem Orte seiner Gewinnung in die Raffin lässt in dem wichtigsten Petroleumdistrict der Erde, in Nordamer eine fortgesetzte Prüfung des zur Raffination gelangenden Rohmat nicht in gleichem Maasse nothwendig erscheinen wie in anderen F kationszweigen. Das Rohöl wird bekanntlich von den Quellenbesi

a eine Transportgesellschaft abgeliefert, von dieser durch Rohrleitungen ugleich mit dem Petroleum anderer Brunnenbesitzer nach Centralstationen geleitet, woselbst das Oel aus verschiedenen Gegenden in grossen Reservoirs vereinigt wird, und hier kann dann der Oelquellenbesitzer ein gleiches Quantum Rohöl wie das an die Transportgesellschaft abgegebene wieder in Empfang nehmen resp. direct an die Raffinerien verkaufen. So trifft die Verantwortung für die Beschaffenheit des Rohöls nicht den einzelnen Brunnenbesitzer, sondern die Gesammtheit der Oellieferanten und da durch diese Einrichtung des Transportes zugleich auch eine gewisse Gleichartigkeit des Materials bedingt ist, wird das Rohöl in Amerika fast ausschliesslich nach Quantität, nicht nach Qualität gehandelt. Ganz ähnlich wird auch mit dem Erdöl bei Baku verfahren, indem die Besitzer kleinerer Quellen ihr Rohöl durch die Leitungen der grossen Besitzer fördern lassen, wobei dann ebenfalls eine Durchmischung eintritt Immerhin legen hier, bei der Verschiedenartigkeit des Oeles, manche Besitzer doch einen Werth darauf, ihr eigenes Material wieder zu erhalten und dabei wird dann wenigstens das specifische Gewicht als Controlmittel benutzt. Auch in anderen Gegenden und ausserdem auch immer dann, wenn es sich um Erbohrung neuer Brunnen, um Erschliessung neuer Oelregionen handelt, wird eine Prüfung des Rohpetroleums auf seinen Werth ausgeführt. Diese Werthprüfung kann durch Bestimmung des specifischen Gewichts oder durch fractionirte Destillation nach Siedepunkt oder specifischem Gewicht der einzelnen Fractionen erfolgen. Nur ausnahmsweise werden auch Geruch und Farbe als Anhaltspunkte für die Beurtheilung benutzt.

Betrieb. Die Raffination des Rohöls besteht im Wesentlichen in einem Destillationsprocess, bei welchem die einzelnen Fractionen nach dem specifischen Gewicht geschieden werden. Die überdestillirenden Oele werden deshalb einer fortgesetzten Prüfung auf ihr specifisches Gewicht unterworfen; auch der Kochpunkt der siedenden Flüssigkeit wird als Anhaltspunkt für die Beurtheilung der überdestillirenden Theile benutzt. — Bei der Reinigung des Hauptproductes der Destillation, des Brennöls, mit Schwefelsäure und Aetznatron wird nur auf genügende Behandlung mit Schwefelsäure sowie vollständige Abstumpfung der Säure mit Natronlauge geprüft, und selbstverständlich werden auch die dabei verwendeten Chemikalien unter Controle gehalten.

Erzeugniss. Von den Producten, die bei der Raffination des Rohpetroleums erhalten werden, unterliegt vor Allem das Brennöl einer eingehenden Untersuchung. Diese erfolgt nicht allein Seitens des Producenten, sondern vor Allem auch Seitens der Händler und Consumenten. Die Prüfung besteht in der Untersuchung des Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure, der Farbe, des Geruchs, des Säuregehalts und specifischen Gewichts des raffinirten Oels; häufig wird auch eine Destillationsprobe ausgeführt. Am wichtigsten aber ist die Prüfung des

Brennöls auf seine Feuergefährlichkeit, eine Probe, für deren Ausführung zahlreiche Methoden und Apparate in Vorschlag und auch schon zur Einführung gebracht worden sind. Seltener prüft man die Brennöle auf ihre Leuchtkraft und die Fähigkeit, im Docht emporzusteigen. Von sonstigen Producten unterliegen in neuerer Zeit besonders die zu Schmierzwecken in grösstem Maassstabe verwandten schweren Oele einer Prüfung auf specifisches Gewicht, Reinheit, Schmierfähigkeit u. s. w.

Rohstoff. Rohpetroleum. (Rohes Erdöl, Bergöl, Steinöl, Felsenöl, Naphta etc.) (s. a. „Betrieb“).

Specifisches Gewicht (Gravity). Die Bestimmung geschieht ausschliesslich mittelst des Aräometers und zwar theils mit Beaumé-scala, theils mit der Scala der specifischen Gewichte auf Wasser als Einheit bezogen. Wohl gilt hierbei als Regel, dass die specifisch schwereren Oele die geringwerthigeren sind, doch lassen sich in dieser Beziehung nur die Oele eines Districtes mit einander vergleichen; die Oele gleichen specifischen Gewichts verschiedener Districte kommen in ihren Eigenschaften und in ihrem Werth, in ihrer Ausbeute an Brennöl, nicht mit einander überein. Während z. B. ein pennsylvanisches Oel vom specifischen Gewicht 0,855 schon geringwerthig ist und bei der Raffination nur wenig Brennöl liefert, gehört ein Oel des gleichen specifischen Gewichts zu den besten Sorten des kaukasischen Rohöls und giebt eine gute Brennölausbeute. Es folgt daraus, dass die Rohöle der verschiedenen Districte verschiedene chemische Zusammensetzung haben müssen, was auch in der That schon mehrfach durch chemische Analysen constatirt ist.

Doch auch die specifischen Gewichte der Oele eines und desselben Districtes schwanken innerhalb engerer Grenzen je nach örtlicher Lage und Tiefe der Brunnen. Allgemein gültige Regeln, nach welchen die Dichte mit der Tiefe der Oelquellen variirt, konnten zwar noch nicht aufgestellt werden, doch hat es sich bei den Bohrungen im Bradford-District sowohl, wie auch in Galizien ergeben, dass, abgesehen von den obersten, durch Oxydation theilweise verharzten Schichten die Oele mit zunehmender Tiefe dünnflüssiger werden.

Das specifische Gewicht der pennsylvanischen Oele schwankt in den äusseren Grenzen von 20 und 50° B. (0,936 u. 0,785), doch gehören extreme Fälle dieser Art zu den Seltenheiten. Das an die Raffinerien abgelieferte Rohöl variirte gewöhnlich von 40 bis 48° (0,829 bis 0,79...), das Oel des Bradford-Districtes, überhaupt aller neueren Felder ist etwas schwerer. Das Rohöl von Canada, schwer und geringwerthiger als das pennsylvanische, zeigt 30 bis 43°, das von West-Virginien 26 bis 30°, selten 40°, noch schwerer ist das Oel der Oelregion von Kentucky-Tennessee. Das californische, mit dem Rohöl des Bradford-Districtes übereinkommend, soll 39 bis 41° zeigen. Die spec...

ıen Gewichte der bei Baku im Grossen gewonnenen Oele schwanken ıchen 0,850 und 0,885 (Balakhani: 0,855 bis 0,885, Sabuntschi 0,850 0,880, Bibieybat: 0,855 bis 0,858). Doch zeigen sich an einzelnen dstätten noch weitere Grenzen, namentlich giebt es dunkle asphalte Sorten mit über 0,95 specif. Gew. Auch die galizischen Rohöle en je nach Lage der Quellen verschiedene Dichten. Strippelmann t die äusseren Grenzen des specifischen Gewichts der Bergöle von -Galizien zu 18 bis 58° (0,948 bis 0,753), von West-Galizien is 55° (0,907 bis 0,764) an, während nach ihm die Dichte des ersteren meist zwischen 30 bis 40° (0,879 bis 0,829), die des letzteren chen 30 bis 45° (0,879 bis 0,807) bewegt. Das in Italien (Terra avors) erbohrte Rohöl hat ein Gewicht von 14° B. Deutsches roleum von Hannover schwankt von 26 bis 36° (0,891 bis 0,849), aber auch bis 18° B. (0,948), vom Elsass 18 bis 33° (0,950 bis 0,864).

Fractionirte Destillation. Wenn es sich darum handelt, die lität des Petroleums einer neuen Fundstätte zu beurtheilen, so genügt Bestimmung des specifischen Gewichts nicht. Denn da alle Erdöle ische sehr vieler und verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe sind, n relative Mengen in den einzelnen Sorten ungemein verschieden ein scheinen und an keine Gesetzmässigkeiten gebunden sind, so ı unter Umständen ein specifisch schwereres Oel in der Raffinerie ere Resultate ergeben, als ein specifisch leichteres. Nach den bisgen Erfahrungen wird dem in der Regel allerdings nicht so sein, ı im Allgemeinen sind die specifisch schwereren Oelsorten auch die ıgwerthigeren; sichere Anhaltspunkte jedoch für die Brennölausbeute rn nur die Destillationsversuche.

Handelt es sich bloss um eine mehr oberflächliche Beurtheilung einer :n Erdölsorte, oder um eine vergleichsweise Untersuchung von Oelen ınnter Fundstätten, so genügt es, eine Destillation unter Bestimmung Einzelfractionen nach ihrem Volumen oder Gewicht auszuführen. dagegen eine neue Erdölsorte auf Qualität und Quantität der daraus rhaltenden Mengen an leichten Oelen, Brennöl, Schmierölen etc. get werden, so muss eine Destillation in grösserem Maassstabe durchhrt werden, wobei die Einzelfractionen in solchen Mengen entstehen, sie auf ihre Eigenschaften untersucht werden können.

Die Destillation nach dem Siedepunkt der Fractionen. muss vorausgeschickt werden, dass die Bestandtheile des Rohöls in die drei Hauptfractionen: leichte Essenzen, welche unter 150° rdestilliren, Normalbrennöl, welches zwischen 150 bis 300° und were Oele (Gasöl, Schmieröle, Paraffin etc.), welche über 300° überilliren, nach Bedürfniss auch noch unter Bestimmung des Koksrückdes, trennen lassen. Schon diese drei Fractionen geben ein ungefähres von dem Werth eines Rohpetroleums. Da es jedoch, wie weiter n erläutert ist, auch darauf ankommt, in welche Unterfractionen

jene drei Hauptfractionen, namentlich die des Brennöls und Schmier zerfallen, trennt man am besten noch in solche von 50 zu 50, 25 zu 25 oder von 20 zu 20°. Für die über 300° siedenden Th bedient man sich eines mit Stickstoff gefüllten Thermometers. Destillation verwendet man den S. 277 beschriebenen Apparat, destil nach der gleichen dort beschriebenen Methode, kann jedoch auch die Beilstein (S. 276) empfohlene Destillationsweise wählen, nur muss bei eventuellem Uebertreiben der schweren Oele den Dephlegmator seitigen, da dieselben ohne sehr starke Veränderung und Zersetz nicht durch einen solchen Aufsatz hindurch gehen.

Bei vergleichsweiser Destillation, welche mit demselben Appa (S. 277) und nach gleicher Methode durchgeführt wurde, ergaben 100 ccm der Rohpetroleumsorten verschiedener Fundorte die in nebenstehenden Tabelle verzeichneten Resultate [1]).

Dass die aus der Tabelle, überhaupt aus den Resultaten solc Destillationsversuche zu entnehmenden Gehalte an leichten Essen (bis 150°), Brennöl (150 bis 300°) und Rückstand, bezw. auch n Schmierölen, sich mit der Ausbeute dieser Producte im Grossbetri nicht decken, ist selbstverständlich, denn im Grossbetrieb nimmt m insbesondere zu dem Hauptproduct, dem Brennöl, immer noch die näch liegenden Theile der Nachbarfractionen hinzu. Wie viel davon genomm wird, hängt von der Willkür des Fabrikanten, bezw. von der Gü des Brennöls ab, welches erzeugt werden soll. Dabei muss jedoch erwäh werden, dass diese Mengen bei Oelen verschiedener Abstammung cete paribus nicht gleich sind und nicht gleich sein können, weil ihre B schaffenheit völlig verschieden ist. So kann man zu „Normalbrennö aus Baku-Rohöl viel mehr der unter 150° siedenden leichten Essen setzen, ohne den Entflammungspunkt unter das gesetzlich erlaub Minimum von 21° herunterzudrücken, und umgekehrt kann man d „Normalbrennöl" aus pennsylvanischem Rohöl mehr schwere, über 30 siedende Theile beimischen, ohne ein zu schlecht und schwer brennend Product zu erhalten. Maassgebend für die zuzumischende Menge d Nachbarfractionen sind sonach hauptsächlich Entflammungspunkt u leichte Verbrennlichkeit, womit Aufstieg im Docht etc. selbstverständli in engstem Zusammenhang stehen. Will man sich jedoch über di Eigenschaften vergewissern, so reicht die Destillation in eben beschri benem kleinen Maassstabe nicht aus, vielmehr muss dann mit grösser Massen gearbeitet werden.

Die Destillation in grösserem Maassstabe zur Bestimmu der Eigenschaften der Fractionen kann in Glaskolben oder Metallblasen ausgeführt werden. Ersteren Falls bedient man sich ei mindestens 1 Liter fassenden nicht zu langhalsigen Kochflasche m rundem Boden, die mittelst Entbindungsrohr mit einem Liebig'sch

---

[1]) Engler und Levin in Dingl. polyt. Journ. 1886, Bd. 261, S. 32.

Rohes Erdöl von	cc ode	Spec. G bei 1	Beginn Siede	bis 13	130/15	150/17	170/19	190/21	210/23	230/25	250/27	270/29	290/30	bis 15	150/30	über 3
Pennsylvanien I . .	cc	0,8175	82°	15	6	5	5	5	5,75	4,75	6	4,75	2	21	38,25	40,75
	g			10,0	4,6	4,0	4,0	4,1	4,5	3,8	5	4,0	1,7	14,6	31,1	—
Pennsylvanien II .	cc	0,8010	74°	24,5	7	4,5	4,5	6,5	5	4,75	3,25	4	2,5	31,5	35,0	33,5
	g			16,8	4,7	3,2	3,3	4,8	4,3	4,2	3,0	3,9	2,5	21,5	28,2	—
Galizien (Sloboda) .	cc	0,8235	90°	16	10,5	10,25	6,5	6,5	7	6,75	6	3,5	0,5	26,5	47	26,5
	g			11,3	7,6	7,6	5,2	5,3	5,6	5,5	5,6	2,8	0,45	18,9	38,05	—
Baku (Bibieybat) .	cc	0,8590	91°	16	7	6,5	6,5	5	5	5	5,5	3,5	1	23	38	39
	g			11	5,7	4,9	5,1	4,1	4,2	4,2	4,7	3,1	0,9	16,7	31,2	—
Baku (Balakhani) .	cc	0,8710	105°	3,75	4,75	5,5	4,75	5,25	5,0	7	4,75	5,5	1,75	8,5	39,5	52
	g			2,7	3,4	4,3	4	4,3	4,1	5,6	4,1	4,6	1,6	6,1	32,6	—
Elsass (Pechelbronn)	cc	0,9075	135°	—	3	4,4	5,4	4,5	6,6	7,3	7	10,3	4,5	3	50	47
	g				2,2	3,3	4,1	3,5	5,3	5,9	5,8	9,7	4,0	2,2	41,6	—
Hannover (Oelheim)	cc	0,8990	170°	—	—	—	4,75	5,25	6	4	5	5	2	—	32	68
	g						3,2	2,6	4,8	3,4	4,3	4,3	1,8		24,4	—

Kühler in Verbindung steht und auf directem Feuer erhitzt wird. Ein Thermometer reicht in den oberen Theil des Halses der Kochflasche oder ist in einem der zur Bestimmung des Siedepunktes üblichen Glasaufsätze befestigt. Das Kochen wird zunächst nach dem gleichen Princip geleitet, wie dies bei der Brennöldestillation (S. 277) beschrieben ist, nur dass bei dem grösserem Apparat auch entsprechend mehr als 2 ccm per Minute übergetrieben werden. Will man auch den über 300° siedenden Rückstand des Rohpetroleums einer fractionirten Destillation unterwerfen, so muss derselbe aus der Kochflache in eine Retorte umgefüllt werden, denn es ist unmöglich, die letzten Producte bei dem hohen Steigraum der Dämpfe in dem langhalsigen Kolben ohne starke Zersetzung zu destilliren. Des Weiteren ist es nothwendig, von jetzt ab die Destillation durch Hindurchleiten von Wasserdampf (200 bis 300°) zu unterstützen, da andernfalls eine zu starke Veränderung und Zersetzung mit den aus dem Rückstand überdestillirenden Oelen vor sich geht. Insbesondere werden dieselben in Folge Bildung leichtflüchtiger Dissociationstheile zu dünnflüssig. Den oberen Theil und den Helm der Retorte schützt man gegen zu starke Wärmestrahlung durch einen entsprechenden Mantel. Das in drei oder vier Fractionen getheilte Destillat aus dem Rückstande prüft man auf specifisches Gewicht, auf Erstarrung beim Abkühlen, Paraffingehalt, Viscosität und Schmierfähigkeit u. s. w. nach den weiter unten sowie im Capitel Schmiermaterialien (S. 310) angegebenen Methoden. — Das vorher übergegangene Brennöl wird auf Entflammungspunkt, specifisches Gewicht, überhaupt nach dem unter Brennöl (S. 272) angegebenen Verfahren untersucht.

Besser als der oben beschriebene Glasapparat eignet sich zur Destillation eine Kupferblase, in welche auf einmal mindestens 3 (besser 5 bis 10) Liter Oel eingegeben werden können. Durch den aufzuschraubenden Deckel der Blase taucht ein fingerdickes kupfernes Rohr bis auf den Boden und endigt dort in Gestalt einer am Ende geschlossenen Schlange oder eines Ringes, woraus Wasserdampf durch feine Löcher austreten kann. Der Dampf wird in eigenem Kessel erzeugt, passirt ein in Rothgluth versetztes Eisenrohr, alsdann zur Beobachtung und Regulirung der Temperatur auf 250 bis 300° einen freistehenden, mit Thermometer und Ablasshahn versehenen kupfernen Cylinder, um von diesem aus in die Destillirblase zu gelangen. Auch letztere ist mit Thermometer versehen.

Nachdem der Kessel zu etwa $^3/_4$ mit Rohöl gefüllt ist, erwärmt man anfangs, weil sonst zu leicht Ueberschäumen stattfindet, ganz vorsichtig und langsam, allmälig aber stärker und stärker und treibt die leichten Essenzen (bis 150°), dann das Brennöl (150 bis 300°) über, beide jedoch ohne Unterstützung mit gespanntem Dampf und unter Abkühlung des Destillates in einem Liebig'schen Kühler. Erst nachdem das Brennöl übergetrieben ist, wird der Dampf vorsichtig angestellt und setzt man von jetzt ab die Destillation mit Hülfe des überhitzten Dampfes bis zu Ende fort.

eines der ersten Erfordernisse. Mit Ausnahme der leichtest siedenden Fraction, welche bei Destillation im Glaskölbchen (S. 277) noch die Menge des darin enthaltenen unter 300° siedenden Brennöls (**Brennöl II**, auch Solaröl genannt) erkennen lässt, prüft man dann die Einzelfractionen auf ihren **Werth als Schmieröle** nach Maassgabe der unter diesem Capitel (S. 310) beschriebenen Methoden. Die Menge des event. in den schweren Oelen enthaltenen Paraffins stellt man in gleicher Weise fest wie den

Paraffingehalt des Rohöls. Falls das Rohöl nur geringe Mengen asphaltartiger Substanzen enthält, kann man das Paraffin darin durch Abkühlung ausscheiden und bestimmen.

Die dabei anzuwendende Methode wird möglichst dem Grossbetrieb bei der Paraffingewinnung angepasst, d. h., es werden zuerst die leichter siedenden Theile abdestillirt, worauf man den Rückstand unter 0° abkühlt. Das ausgeschiedene Paraffin wird zwischen Fliesspapier abgetrocknet, gepresst, geschmolzen und gewogen. Manche Rohöle scheiden zwar schon für sich bei starker Abkühlung Paraffin aus, doch giebt die so erhaltene Paraffinmenge keinen genügenden Anhaltspunkt für einen eventuellen Grossbetrieb, indem die grosse Menge noch vorhandener flüssiger Kohlenwasserstoffe einen Theil des Paraffins auch bei der niedrigen Temperatur in Lösung erhält. Manche Rohölsorten enthalten gar keine nachweisbare Mengen, einzelne dagegen bis zu 5 Proc. Paraffin; ausnahmsweise steigt der Paraffingehalt bis auf 10 Proc. Die Oele von Baku enthalten 0 bis ¼ Proc. Paraffin, wobei jedoch die Wahrnehmung des Ref. nicht unerwähnt bleiben mag, dass manche Oele erst durch den Destillationsprocess Paraffin bilden, wie es scheint aus Substanzen, die dem Erdwachs nahe stehen.

Am sichersten und empfehlenswerthesten ist es deshalb, das Paraffin erst aus den destillirten Schmierölen abzuscheiden, deren Einzelfractionen, sofern sie überhaupt Paraffin enthalten, man zu diesem Behufe zusammenmischt bezw. beisammen lässt.

Hat man nur wenig Material für die Bestimmung des Paraffins, so kann man annähernd dadurch dessen Gehalt ermitteln, dass man das paraffinhaltige Oel in Aether klar löst und dann durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist das Paraffin ausfällt. Da letzteres in Weingeist nicht unlöslich ist, muss ein Ueberschuss davon vermieden werden. Kühlt man die ätherische Lösung und den Weingeist vor ihrer Vermischung in Eiswasser ab, so wird die Bestimmung ziemlich genau. Das gefällte Paraffin wird abfiltrirt und gewogen.

Betrieb (s. a. „**Rohstoff**"). Die Raffination des Rohpetroleums besteht bekanntlich in einem Destillationsprocess, bei dem die einzelnen Fractionen entweder nach der Temperatur des kochenden Oeles oder der entweichenden Dämpfe, oder aber nach dem specifischen Gewicht der

destillirten Theile geschieden werden. Fast ausschliesslich bedient sich des letzteren Verfahrens, combinirt dasselbe aber nicht selten Beobachtung der Temperatur der kochenden Flüssigkeit. Nach Höfer len hierbei in den grossen Destillirblasen der amerikanischen Raffien zwei Thermometer, das eine oben, das andere nahe dem Boden Blase, angebracht, so dass man die Temperatur des kochenden Oeles und unten erfährt. Das specifische Gewicht des abfliessenden Oeles l durch ein beim Abfluss des gekühlten Destillates eingesenktes ometer continuirlich beobachtet. So wie die Dichte des Oeles einen immten Grad überschreitet, wird demselben ein Abfluss nach einem ren Reservoir gegeben und trennt man so in leichte Essenzen, nöl u. s. w. Die Trennung der als erstes Destillat erhaltenen Essenzen ie darin enthaltenen Producte verschiedenen specifischen Gewichtes verschiedener Flüchtigkeit geschieht durch einen Rectificationsess in besonderer Blase mittelst directer oder indirecter Dampfheizung. h hierbei geschieht die Betriebsleitung nach der Temperatur der enden Flüssigkeit und dem specifischen Gewicht der Destillate. Ein ches ist zu sagen bezüglich Verarbeitung des Residuums, welches Abdestilliren des Brennöls hinterbleibt; insbesondere ist auch hiereine Umfüllung in kleinere Destillirapparate üblich, weil bei dem m Steigraum der Dämpfe in den grossen Destillirkesseln, die zur en Destillation in Verwendung kommen, eine zu starke Zersetzung schwerflüchtigen Dämpfe stattfinden würde. Meist wendet man dadie Separationskühler an und leitet den Destillationsprocess gerade. dass Einzelfractionen von bestimmten specifischen Gewichten bezw. de gewünschter Consistenz erhalten werden. Alle die hierbei nöthigen ungen werden mit einer Beaumé-Spindel oder einem gewöhnlichen ometer ausgeführt.

Beobachtet man vergleichsweise Temperaturen des kochenden Rohöls Dichte der Destillate, so rechnet man bei der Leuchtöldestillation in ylvanien im Allgemeinen auf eine Erhöhung der Temperatur um , eine Veränderung der Dichte um 1° B.; doch finden vielfache Abungen in den beiden Reihen statt. In galizischen Raffinerien t 1° B. auf 4° Temperaturdifferenz. In Baku trifft auf eine Erg der Temperatur von 5° eine solche des specifischen Gewichts um 004, also auch etwa 1° B. Als leichte Essenzen werden an letzterem die Oele bis zum specif. Gew. 0,775, als Leuchtöl (Kerosin) die Oele 0,775 bis 0,885 aufgefangen, so dass ein Leuchtöl von 0,820 irt.

Dass die Ausbeuten, wie bei der Prüfung des Oeles durch illation, so auch im Grossbetrieb aus ein und demselben Rohöl sehr hieden ausfallen, je nach Leitung des Destillationsprocesses, ist verständlich. Auf Kosten der Ausbeute an leichtem und schwerem kann die Ausbeute an Brennöl erhöht werden, doch nur bis zu den zen, bei deren Ueberschreitung das Brennöl in Folge zu grossen

Essenzgehaltes zu leicht entzündlich und feuergefährlich wird, od wegen des in zu grosser Menge beigemischten schweren Oeles zu gerin Brennbarkeit und Leuchtkraft zeigt. So zeigt das amerikanische Petr leum des Handels zur Zeit ca. 15 Vol.-Proc. unter 150° und 25 Vol.-Pr über 300° siedende Theile; kaukasisches dagegen nur 8 Vol.-Proc. unt 150° und 5 Vol.-Proc. über 300° siedende Theile.

Die chemische Reinigung der Destillate erfolgt durch B handlung mit concentrirter Schwefelsäure und mit Natronlauge. U sich bei diesen Operationen über genügende Entfernung d organischen Säuren, die aus dem Rohöl stammen, zu vergewissern schüttelt man eine Probe des Oeles mit ca. 2 Proc. einer Natronlau von 1,2 spec. Gew., lässt absitzen und säuert die getrennte Natronflüssig keit an. Die dabei entstehende Trübung bildet den Maassstab für d Menge der noch vorhandenen Säure.

Zur Prüfung auf genügende Behandlung mit Schwefel säure schüttelt man eine Probe Oel gleichfalls mit einigen Tropfen Natronlauge bis zur Emulsion. Letztere muss im auffallenden Licht rein weiss, nicht im geringsten gelblich erscheinen.

Erzeugniss. Uebersicht. Unter den Producten der Raffination des Rohpetroleums ist es vor Allem das Leucht- oder Brennöl, welche sowohl in der Fabrik selbst, als auch seitens der Händler und Consumen ten einer Prüfung unterworfen wird. Die letztere erstreckt sich au Farbe, Geruch, den Gehalt an sauerstoffhaltigen, insbesondere harzige Beimischungen, Säuregehalt, specifisches Gewicht, Siedepunkt, Entflamm barkeit, Leichtigkeit des Aufsteigens im Docht, Brennbarkeit und Leucht kraft. Auch die Nebenproducte, insbesondere die Essenzen u die daraus gewonnenen leichten Oele (Gasolin, Benzin etc.), sowie d schweren Oele (Schmieröle etc.) werden auf Reinheit, Siedepunkt, Visco sität etc. geprüft.

Brennöl (Leuchtöl, gereinigtes Petroleum, Erdöl, Steinöl, Berg Petrolsolaröl, Oleophin, Kerosin, Astralöl, Standardöl etc.).

Farbe. Gute Oele sollen farblos oder höchstens hellgelblich se ausserdem zeigen sie einen blauen Schimmer. Ausgesprochen ge Farbe deutet auf nicht genügende Reinigung oder auf Zusatz gerin werthiger, insbesondere schwererer Oelsorten.

Um die mustermässige Farblosigkeit, bezw. die noch zulässige Fär bung (standard) des Petroleums festzustellen, bedient man sich Colorimeters, von dessen verschiedenen Constructionen ich Stammer'sche [1]) am meisten in Anwendung sah. Ein solches strument, in Fig. 89 u. 90 abgebildet, besteht aus den beiden am befestigten Röhren A und B, in welche vermittelst des Spiegels C

[1]) Zu beziehen von Schmidt und Haensch, Berlin.

rird, welches durch *a* beobachtet werden kann. Röhre *B* ılasscheibe, welche entsprechend dem Standard des Petro-h gelblich gefärbt ist, deren Färbung auf der Scala der pricht. Röhre *A* ist unten durch eine farblose Glasscheibe oen offen, und in dem äusseren Rohr bewegt sich teleskopen-ites oben ebenfalls offenes, unten mit Glasscheibe geschlosse-Bei *a* sieht man einen durch eine Linie getheilten Kreis, Seite das Licht aus *A*, dessen andere aus *B* erhält. So lerseitige Färbung leicht verglichen werden. Man giesst ·ransatz *c* das zu prüfende Petroleum in *A*, zieht dabei die so hoch als möglich und vergleicht die beiden Bilder. Ist ieite des Petroleums zu stark gefärbt, so schraubt man das mit dem sich zugleich auch das fest damit verbundene

Fig. 89.

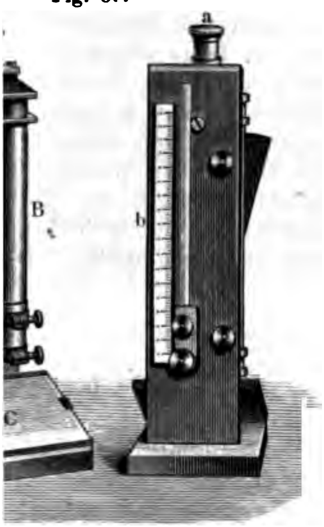
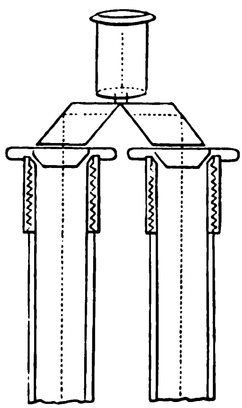


Fig. 90.



gt, so lange nach unten und verringert dadurch die Petro-)is zu dem Punkte, in welchem beide Hälften gleich gefärbt Auf der Scala *b* kann man dann den Grad der Färbung im ıum Muster (Standard) ablesen. In England ist das ganz orimeter von Wilson, in Bremen das von Wilson-)räuchlich. Das in neuester Zeit von Schmidt und Hänsch esserte Colorimeter ist in Dingl. Journ. (Bd. **264**, 287) vom)en; dasselbe functionirt sehr bequem und exact.

en Petroleumbörsen das Petroleum nach bestimmten Farben-ndelt wird, ist eine der Helligkeit entsprechende Eintheilung ıkommen getroffen worden. Auf der Londoner Börse gelten ıcen: Water white, Prime white, Standard white, ıble, wobei Water white die hellste, Merchantable die dun-

kelste Sorte repräsensirt. In Bremen hat man folgende Sorten: white, Prime white, Standard white, Prime light str white, Prime light straw to Standard white, Light straw. Unsere gewöhnlichen Handelssorten entsprechen Standard

Geruch. Derselbe darf nur schwach, nicht penetrant und genehm sein. Der widerliche Geruch, den viele Brennöle des H zeigen, rührt von Bestandtheilen des Rohöls her, die bei der Raffi entfernt werden sollen.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Petr mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure von 1,53 Gew. gemischt und durchgeschüttelt, darf nach Wiedertrennung der Flüssigkeiten nicht dunkler erscheinen, muss vielmehr eher heller w Auch die Schwefelsäure darf sich dabei höchstens gelb, nicht aber bis braunschwarz färben. Eine eintretende Dunkelfärbung deute hier auf ungenügende Reinigung, in Folge dessen namentlich g sauerstoffhaltige, harzartige Beimischungen in dem Oele zurückbl Bei Verfälschung des Petroleums mit gewissen Destillate Braunkohlen, Torf, Harz etc. tritt eine Temperatursteigerung de misches um 20 bis 50° ein, beim Mischen mit Wasser scheidet si Oel nur langsam und häufig gefärbt und unrein ab. Bei reinem leum dagegen beträgt die Temperatursteigerung höchstens 5° u Scheidung bei Wasserzusatz geht rasch von statten. Die Probe jedoch an Schärfe zu wünschen.

Säuregehalt. Bekanntlich wird das Petroleum beim Raff mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, dann aber durch versch Waschprocesse wieder von dieser Säure befreit. Bleibt in Folge genügender Reinigung etwas Schwefelsäure zurück, so giebt si Trübebrennen, sowie zur Entwickelung lästiger und schädlicher D Veranlassung. Zur Nachweisung der Säure schüttelt man das O Wasser aus, trennt letzteres von ersterem und versetzt es mit Baryumchloridlösung. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteh weisse Trübung oder Fällung. Anstatt mit Wasser schüttelt man mit einer verdünnten Lösung reinen Natriumcarbonats, säuert Trennung von dem Oel mit Salzsäure an und versetzt mit Baryumcl lösung. Zur Prüfung auf Säuregehalt im Allgemeinen eignen sich fast alle Methoden, welche bei der Prüfung der fetten Oele auf gehalt (siehe diese) angewendet werden.

Specifisches Gewicht. Dasselbe bildet für die Beurth der Qualität des Brennöls einen sehr wichtigen Anhaltspunkt, d im Allgemeinen die leicht siedenden Oele geringeres specifisches G haben als die Mittelöle, so deutet ein zu geringes specifisches G auf Beimischung solcher Oele resp. auf zu grosse Feuergefährli Ein zu hohes specifisches Gewicht dagegen deutet auf nicht genü

neidung der hochsiedenden, schweren Oele des Rohpetroleums, als
Folgen sich in den üblichen Lampen träge Brennbarkeit und zu
ge Leuchtkraft zeigen. Das specifische Gewicht allein jedoch als
l zur Beurtheilung des Brennöls in Anwendung zu bringen, ist
zulässig; denn durch Zumischung entsprechender Quantitäten
ter und schwerer Oele kann ein Oel von richtigem specifischen Ge-
t seine Dichte vollkommen beibehalten und deshalb doch an Qualität
ichtlich einbüssen, ja es lässt sich durch geeignete Vermischung von
leichten und ganz schweren Oelen ein Oel von mittlerem specifi-
n Gewicht herstellen, das zum Brennen in unseren Erdöllampen
dem völlig ungeeignet ist. Ausserdem besitzen Brennöle gleicher
von verschiedener Abstammung auch völlig verschiedene specifische
ichte.

Bestimmung des specifischen Gewichts. Zu dieser bedient
sich in den Raffinerien meist der Beauméspindel, im Handel da-
m dieser sowohl, als auch der Aräometer mit gewöhnlichen specifi-
n Gewichtsscalen (Densimeter). Beide geben selbstverständlich nur
die auf denselben angegebenen Temperaturen genaue Resultate.
ausnahmsweise wird das Pyknometer oder die Mohr'sche Wage
i angewendet.

Pennsylvanisches Brennöl soll bei 15° ein specifisches Gewicht
nicht unter 0,790 und nicht über 0,805 besitzen. Es giebt jedoch
tere amerikanische Leuchtöle, ohne dass dieselben zu gleicher Zeit
euergefährlich wären. Das specifische Gewicht des vorzüglichen
alöls z. B. beträgt bei 14° nur 0,788 (Lissenko), das des Kaiseröls
der Korff'schen Raffinerie 0,786, auch geben Andere das specifische
icht guter amerikanischer Oele zu 0,780 bis 0,810 an (Albrecht).
llgemeinen hält sich das specifische Gewicht der besseren amerikani-
n Marken im Mittel auf circa 0,800. Die russischen Kerosine
n) sind durchschnittlich schwerer als die amerikanischen. Specif.
icht 0,800 bis 0,845; gewöhnlich halten sich die besseren Sorten
),820, erste Qualität zeigt 0,815. Die Leuchtöle aus galizischem
öl sind je nach Rohöl und Destillationsweise von sehr verschiedenem
ifischen Gewicht, durchschnittlich halten sie sich auf etwa 0,805
),820.

Destillationsprobe. Diese kommt in neuerer Zeit häufiger zur
endung, und mit Recht, denn sie giebt die wichtigsten Anhalts-
te für Beurtheilung der Tauglichkeit eines Petroleums zum Brennen
nseren gewöhnlichen Lampen. Auf diesen brennen nämlich Oel-
n, welche grössere Mengen über 300° siedender Theile enthalten,
cht, weil bei dem für leichte Oele eingerichteten relativ geringen
ug starke Ausscheidung von Kohle am Docht und damit ein erheb-
r Rückgang der Leuchtkraft — bei Oelen mit circa 25 Volumprocent
erölen (über 300° siedend) während fünfstündiger Brennzeit bis

zur Hälfte der ursprünglichen Leuchtkraft — eintritt. Ueber den G... halt an solchen Schwerölen kann aber die Bestimmung des specifisch... Gewichts schon deshalb nicht genügend Auskunft geben, weil d... Zusatz einer entsprechenden Menge leichter, unter 150° sieden... Essenzen das specifische Gewicht wieder ausgeglichen wird. — Wenig... von Belang ist die Destillation bezüglich Prüfung des Oeles auf ... Gehalt an leichten Essenzen, weil diese in unseren Lampen mit ... gezeichnetem Lichteffect brennen und die Feststellung des Entflammun... punktes genügt, um sich gegen einen zu grossen Gehalt an solchen ... sichern. Liegt der Entflammungspunkt über dem erlaubten Minim... so ist es für den praktischen Gebrauch gleichgültig, ob viel oder we... leichte Essenzen vorhanden sind.

Beilstein[1]) schlägt vor, mit Zuhülfenahme eines Dephlegmat... zu arbeiten. Jedenfalls kann nicht ohne Weiteres in der gewöhnlic... Weise nach Fractionen destillirt werden, sondern es müssen, falls ... Resultate nicht willkürlich und unzuverlässig werden sollen, ganz b... stimmte Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden.

Im ersterwähnten Falle bedient man sich nach Beilstein ei... Rundkolbens, der mit einem Glinsky'schen Dephlegmator versehen ... Der ganze Apparat (incl. Dephlegmator) wird gewogen, das Petrol... (200 g) eingegossen, dann wieder gewogen. Mit dem Dephlegmator ... man zur Kühlung der Dämpfe ein ca. 3/4 Meter langes Glasrohr an ... leitet die Destillation so, dass innerhalb einer Minute ca. 2 g überge... Man destillirt bis 150°, dann von 150 bis 270° unter jedesmalig... Wiederwägen des Apparates, wodurch man drei Fractionen (unter 1... 150 bis 270° und über 270° siedend) erhält. — Im Anschluss da... schlägt Beilstein vor, von einem Petroleum zu verlangen, dass ... weniger als 5 Proc. leichtes und weniger als 15 Proc. schweres Oel e... halte. — Eine solche Anforderung mag in Rücksicht auf die Schw... verbrennlichkeit der schweren Oele von Baku gerechtfertigt sein, ... die pennsylvanischen Erdöle wäre eine solche Bedingung zu weit geh... und würde das Fabrikat allzusehr vertheuern, weshalb es auch in Rü... sicht auf die leichtere Verbrennlichkeit der amerikanischen Schweröle ... die letzteren Oele genügen dürfte, den erlaubten Maximalgehalt auf 15 Pr... über 300° siedender Schweröle zu normiren. Eine untere Grenze e... falls festzustellen, ist aus den oben angeführten Gründen überflü... Ausserdem aber empfiehlt es sich, um ein vollständiges Bild von ... Natur eines Petroleums zu erlangen, in Unterfractionen von 25 zu ... oder 50 zu 50° zu theilen und dieselben dem Volumen oder dem Gew... nach festzustellen. Denn wenn z. B. ein Erdöl 60 Proc. zwischen 150 ... 300° siedende Theile enthält, ist es durchaus nicht gleichgültig, ob d... Menge zu 30 Proc. von 150 bis 200°, 20 Proc. von 200 bis 250° und 10 P... von 250 bis 300°, oder aber umgekehrt in 10 Proc. von 150 bis 2...

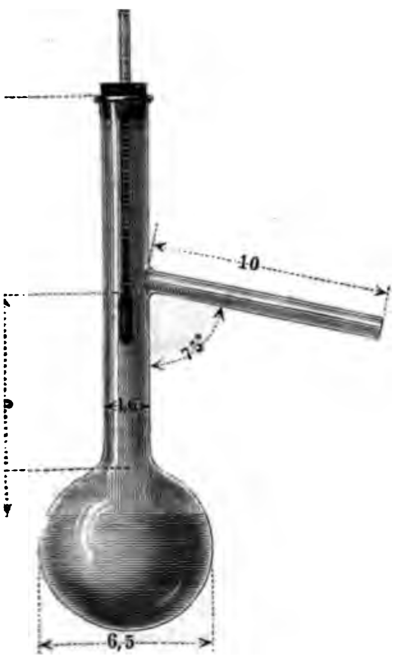
---

[1]) Fresenius, Zeitschr. XXII, S. 518.

von 200 bis 250° und in 30 Proc. von 250 bis 300° zerfällt. ersterer Zusammensetzung brennt auf der üblichen Lampe ı besser als ein solches der letzteren; kurz man erlangt ein ausles Urtheil über Qualität eines Oeles nur dann, wenn man es lne Theile zerlegt.

ı eine solche Destillation durchzuführen, empfehle ich die Ang des Fig. 91 mit sämmtlichen Dimensionen abgebildeten Appa- Das obere Ende des Quecksilbergefässes hat mit der Unterkante mpfabzugsrohres zusammenzufallen, wie es auch G. Lunge lt und die nebenstehende Figur zeigt. Das gläserne Abzugsrohr steht bei frisch gefülltem Kolben (100 ccm Füllung) mit seiner Unterkante 9 cm über dem Oelspiegel, ist 10 cm lang, 0,6 cm weit und mündet in die kupferne Kühlröhre von 1 cm Lichtweite und im Ganzen 45 cm Länge. Der Neigungswinkel zwischen Siederöhre und Abzugsrohr beträgt 75°.

Fig. 91.



Zur Ausführung einer Probe werden 100 ccm Petroleum mittelst Pipette eingefüllt und bringt man alsdann die Flüssigkeit mittels Bunsenbrenners zum Kochen. Anfangs legt man ein Drahtnetz unter, das man aber später (von 150° ab) beseitigt, um die directe Flamme zu benutzen. Die Destillation wird gleichmässig so geleitet, dass pro Minute immer etwa 2 bis $2^1/_2$ ccm übergehen, wobei ınn mit dem beschriebenen Apparate die Fractionen von 50 zu 50° ɔn 25 zu 25°, von 20 zu 20° sowohl messen als auch wägen kann. ›r der bezeichneten Temperaturgrade, z. B. 150°, erreicht, so nimmt e Lampe weg und lässt die Temperatur um mindestens 20° sinken, wieder langsam zum Kochen, bis das Thermometer dieselbe Tem- (jetzt also 150°) zeigt und wiederholt dies so oft, bis beim erhitzen nichts Merkliches mehr übergeht. Ebenso wird bei den ı Intervallgraden (175, 200, 225° etc. oder 200, 150° etc.) ver- Ohne diese Vorsichtsmaassregel sind die Resultate völlig willkürd unbrauchbar, während man unter Einhaltung derselben bis auf übereinstimmende Zahlen erhält selbst für den Fall, dass ver-

schiedene Beobachter unabhängig von einander die Destillation dur führen. Dass die nach dieser Methode erhaltenen Werthe mit denjeni nach der Beilstein'schen Methode nicht völlig übereinstimmen, li in der Natur der Sache; immerhin jedoch dürften bei Durchführung Destillation durch verschiedene Experimentatoren die Resultate u sich mehr übereinstimmen als unter Anwendung von besonderen Si röhren, besonders wenn deren Dimensionen nicht auf's Genaueste f gesetzt und controlirt werden.

Die fractionirte Destillation verschiedener kaukasischer (Nobel'sch und pennsylvanischer (Karlsruher Handlungen entnommener) Petrol sorten des Handels ergaben unter Anwendung der zuletzt beschrieb Methode die nebenstehenden Resultate (wir theilen neuerdings nicht m von 20 zu 20°, sondern von 50 zu 50° oder 25 zu 25° ab, was mehr empfehlen ist, weil die Hauptfraction von 150 bis 300°, welche man Normalbrennöl bezeichnet, leichter in die letzteren Unterabtheilu zu bringen ist). Angewandte Menge: 100 ccm.

Als Mittel aus im Ganzen vier Destillationsversuchen mit kauk schen und sechs Versuchen mit pennsylvanischen Petroleumsorten Handels wurden erhalten:

	unter 150°	150 bis 290°	über 290°	
für kaukasisches Petroleum	8	86,6	5,4	Volump
„ pennsylvanisches Petroleum	16,9	57,1	26	„

Wie schon erwähnt, darf jedoch nicht angenommen werden, dass pennsylvanischen Oele im Verhältnisse ihres Gehaltes an schweren O schlechter brennen als die kaukasischen; denn Versuche haben erge dass schwerere Theile des amerikanischen Oeles die Leuchtkraft et weniger beeinträchtigen als entsprechende Mengen kaukasischer Schw öle gleichen Siedepunktes, was jedenfalls auch wieder mit dem erheb höheren specifischen Gewicht dieser letzteren zusammenhängt.

Der Gehalt an „Normalbrennöl" besonders gereinigter, auch am kanischer Petroleumsorten, wie z. B. Astralöl, Kaiseröl (Korff) u geht über 80 ja 90 Proc. hinauf, und dies ist jedenfalls der Ha und der Feuersicherheit und des vorzüglichen Leuchtwerthes di sorten.

Jedenfalls liefert der Destillationsversuch mit der mmung des Entflammungspunktes und der Viscosi 320) die wichtigsten Anhaltspunkte für Beurtheilung etroleums als Leuchtmaterial.

Feuergefährlichkeit. Uebersicht. Explosionen von Petrol lampen sind, abgesehen von unvorsichtiger Handhabung oder ungenü der Construction der Lampen, häufig veranlasst durch schlechte haffenheit des Petroleums. Wenn bei Raffination des letzteren flüchtigen Oele, die Naphtaessenzen, ungenügend abgeschi so entwickelt das betreffende Oel schon bei Zimmerw

	N	cc od	Entfl.-	Spec.	Begin Sie	bis	130/	150/	170/	190/	210/	230/	250/	270/	290/3	bis 3	über
Kaukasisches Brennpetroleum	I	cc	31	0,820	129⁰	—	6	16	16	16,25	14,75	13	8,5	4,5	3	98	5
		g					5,23	11,94	13,33	13,1	12,17	10,66	6,37	3,27	2,32	78,39	—
	II	cc	32	0,820	112⁰	2,25	8,75	15	11,5	18	15,75	11	9	7	5	98,25	6,75
		g				1,69	6,37	11,55	8,97	10,42	13,15	10,28	7,83	5,74	4,6	80,6	—
	III	cc	34	0,8205	118⁰	2	6,75	13	14	18,25	15	14	7	4,75	2,5	96,25	5
		g				1,43	5,06	10,01	10,92	14,6	12,45	12,84	6,09	3,89	2,0	79,29	—
Pennsylvanisches Brennpetroleum	I	cc	25,5	0,809	115⁰	6,5	7,5	7	8	6	9	7,75	9,25	11	5	77	28
		g				4,49	5,37	5,37	7,32	4,58	5,98	6,03	7,49	9,91	3,18	59,72	—
	II	cc	24,5	0,800	100⁰	6,9	8,9	9	11	8,25	9	7,8	8	7	2	77,85	24,15
		g				4,83	6,31	6,9	8,58	6,41	8,07	6,47	6,96	5,74	1,89	62,19	—
	III	cc	25,5	0,805	102⁰	8,5	6,5	11	12,5	10,5	9,5	6,5	6,5	8	7	86,5	20,5
		g				5,81	4,65	9,36	9,93	8,01	7,8	4,83	5,3	6,8	6,0	68,49	—
	IV	cc	24,5	0,805	110⁰	7,75	7,5	8	7	5,75	6,25	11,5	9,75	9,75	4,75	78	26,75
		g				5,21	5,95	5,95	5,35	4,75	5,23	9,24	8,14	8,15	4	61,97	—
	V	cc	23,5	0,800	105⁰	9,25	11,25	8	9,25	5	7	5,25	7,25	6,25	5	74,25	30,75
		g				6,51	9,29	6,03	5,73	4,38	5,11	5,08	5,5	5,78	4	57,41	—

bemerkbare Dämpfe, die im oberen, nicht gefüllten Theil der Lam Luft sich vermengen und explosive Gemische bilden. Nach Chan Versuchen entsteht die heftigste Explosion, wenn 1 Thl. Petroleu mit 8 bis 9 Thln. Luft gemischt ist. 1 Thl. Luft und 3 Thle. Pelt dampf geben einen schwachen Knall, 1 Thl. Luft und 1 Thl. Pet dampf explodiren gar nicht mehr. Nach Thörner enthal Explosionsgemische wenigstens 1,9 bis 3,2 Volumprocent Petroleum-wasserstoffe. In wie hohem Grade schon wenige Procente Nap Temperaturgrad erniedrigen, bei welchem das Oel brennbare entwickelt, zeigen die folgenden Versuche White's. Bei ein welches von vornherein erst bei 45° entflammbare Gase abgab, s betreffende Temperaturgrad bei

1	Proc. Naphtazusatz auf	39,4°
2	„ „ „	33,3°
5	„ „ „	28,2°
10	„ „ „	15,0°
20	„ „ „	4,4°

Die Eigenschaft des Petroleums, bei Erwärmung brennbare zu entwickeln, die mit Luft gemischt explodiren, nennt man sei flammbarkeit; den Temperaturgrad, bei welchem die Dämpf cher Menge entwickelt werden, dass sie entzündet werden könn Entflammungspunkt (flashing point). Je niedriger der letzt desto feuergefährlicher ist das betreffende Oel bei Gebrauch in oder Herden.

Unter Entzündbarkeit des Petroleums versteht man sein schaft, angezündet weiter zu brennen, wenn es auf eine bestimn peratur, den Entzündungspunkt (burning point), erhitzt wir flammbarkeit und Entflammungspunkt sind also zu unterschei Entzündbarkeit und Entzündungspunkt. Im ersteren Falle nur die über dem Oele befindlichen Dämpfe ab resp. explodiren, brennung überträgt sich aber nicht auf das noch nicht hin erwärmte Petroleum, im letzteren Falle dagegen geht die Ent der Dämpfe auch auf das Oel über und dieses brennt an sein fläche weiter. Demgemäss können auch Entzündungspunkt u flammungspunkt nicht mit einander übereinstimmen; sie diffe der That nach vorliegenden Versuchen von 3 bis 25° von e Gewöhnlich liegt allerdings der Entzündungspunkt eines Pe nur 5 bis 12° höher als sein Entflammungspunkt.

Bei Bestimmung der Feuergefährlichkeit eines Petroleums es sich selbstverständlich um Feststellung der Entflammbarke die Explosionsgefahr entsteht schon mit der Entwickelung br Dämpfe, nicht erst mit der Brennbarkeit des flüssigen Oeles. meisten Ländern sind Bestimmungen über das noch als erlaul sehende Entflammungsminimum getroffen. Bei der Feststellu

chen Vorschrift kommt selbstverständlich mit in Betracht, wie hoch h das Oel in der Lampe beim Brennen der letzteren über die umbende Luft erwärmt. Jedenfalls sollte das zu gestattende Entflamngsminimum noch über jenem vorauszusetzenden Wärmegrad des es liegen. Chandler fand bei seinen Versuchen mit 23 Lampen l 78 Petroleumsorten bei einer Versuchsdauer von 7 Stunden in mern von 23° Wärme, dass die Temperaturen des Petroleums in den npen mit Glasgefäss zwischen 24,5 und 30°, in solchen mit Metallgefäss schen 24,5 und 38° variiren, dass also die Temperatur des Oeles in Lampen mit Glasgefäss — und dies ist doch wohl der normale l — um 1,5 bis 7° über die Zimmertemperatur steigen kann. Victor yer fand diese Differenz zu circa 3°, Bernstein zu 2 bis 5°, Liebernn zu 2,5 bis 9°, Thörner günstigsten Falls zu 5 bis 8°. Hiernach de unter der Annahme einer ausnahmsweise hohen Zimmertemperatur 28° und Erhöhung der Oeltemperatur im Lampenbehälter um 7° ein Petroleum von 35° Entflammungsminimum genügende Sicherung Explosionsgefahr bieten. Es kommt nun aber hinzu, dass der Gefahrkt in der Lampe erheblich über (Mittel 8°) der Temperatur liegt, welche dem jetzt meist üblichen Apparat von Abel als Entflammungspunkt nden wird, sowie dass in gut construirten Lampen die Temperaturgerung des Oeles nur etwa 3° beträgt. Unter Berücksichtigung dieses standes würde deshalb ein Petroleum vom Entflammungspunkt 23° (28 — 8 + 3°) genügende Sicherheit darbieten. Als erlaubtes Entmungsminimum gilt in England 73° F. (22,8° C.), in Deutschland 21° C., Russland 28° C. nach Abel.

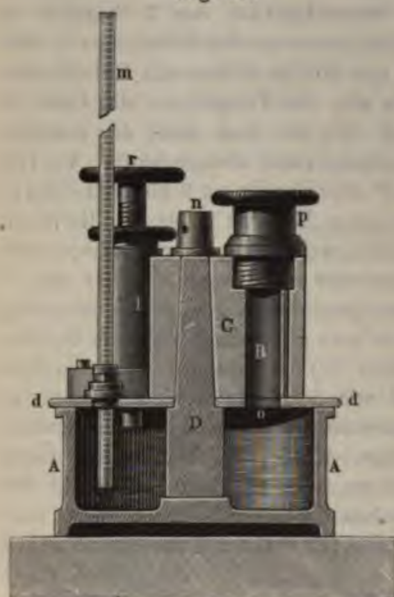
Apparate zur Bestimmung des Entflammungspunktes. he sind schon in sehr grosser Zahl construirt worden. Sie beruhen ptsächlich auf zwei verschiedenen Principien. Bei den Apparaten einen Kategorie wird die Dampfspannung gemessen, welche das roleum bei bestimmten Temperaturen zeigt, während bei den Apparaten anderen Art das Petroleum in einem Gefässe bis zu dem Punkte ermt wird, bei welchem die über dem Oel angesammelten Gase durch bringen eines Flämmchens zur Entzündung resp. Explosion gebracht den können.

I. Apparate, bei welchen die Dampfspannung gemessen wird.

r Apparat von Salleron und Urbain (zu beziehen durch Salleron, Paris 24 rue Pavée au Marais) ist wohl als der vollkomste dieser Art zu bezeichnen. Derselbe ist Fig. 92 (a. f. S.) ($^1/_2$ natürl. sse) abgebildet und besteht aus der kleinen Messing- oder Kupferhse *A*, die vermittelst der gerändelten Scheibe *dd* hermetisch verliessbar ist. Inmitten des Bodens ist Säule *D* angegossen, die oberb des Deckels sich conisch fortsetzt und oben in einer kleinen raube endigt; durch Anziehen der Mutter *n* kann Deckel *dd* an die hse fest angepresst werden. In dem Deckel ist befestigt ein Thermo-

meter *t* (Fig. 93) und das 30 bis 35 cm lange mit Millimetersca
sehene Manometerrohr *m*; ausserdem ist in der Mitte der Schei
kreisrunde Oeffnung *o* angebracht. Die letztere kann sowohl gesc
als auch in Communication mit der Büchse *A* und der in dem Gleit

Fig. 92.



befindlichen Kammer *B* g
werden, je nachdem man
der Scheibe etwas vor
rückwärts schiebt. Die
gung des Gleitstückes
schieht durch Drehung
als Achse dienende conisc
längerung von *D*; mittelst
n wird dasselbe zur Her
hermetischen Verschlusses
Deckel *dd* angepresst. A
bindungsstellen sind au
mit etwas Fett bestrichen.
verdeutlicht schematisch (
weglassung der Schraub
Anordnung der einzelnen
im Grundriss.

Bei der Prüfun
Petroleums wird Beh
mit 50 ccm Wasser beschi
die Oeffnung *o* durch da
stück *C* zunächst gesc
Alsdann bringt man in die Kammer *B* einige Cubikcentimeter de
leums, schliesst die Kammer luftdicht durch Aufschrauben des
Gummiringes gedichteten Deckels *p*, taucht den ganzen App

Fig. 93.



Wasser, bis die Temperatur const
worden ist, und bringt den Wassers
m durch Verschrauben des Kolbens
kleinen Stopfbüchse *l* auf den Nu
Das Gleitstück *C* wird nun so we
schoben, dass die Unterseite der K
B mit der Oeffnung *o* correspond
welchem Falle dann das Oel in d
hälter *A* fliesst und die Kammer
ein dem Oel gleiches Volumen Luft
wird. Durch die Tension der Däm
eingelaufenen Petroleums erhöht s
Druck im Inneren des Behälters, was sich durch Steigen der Flü
in der Manometerröhre *m* zeigt. Man liest auf der Millimetersc
am Thermometer ab und erhält so die Tension der Petroleum
welche einer bestimmten Temperatur entspricht, in Millimetern

usgedrückt. Durch Vergleichung dieser Zahl mit der bekannten ıg der Dämpfe eines Normalpetroleums bei gleicher Temperatur uf die Qualität des untersuchten Oeles geschlossen werden. on und Urbain haben zur Bestimmung der Dampfspannung ı den Temperaturen 0 und 35° ein Petroleum verwandt, welches estillation aus 2500 l Rohpetroleum gewonnen war, und welches zeigte von allen Producten, deren specifisches Gewicht weniger 5 und mehr als 0,820 beträgt. Die Resultate, die sie erhielten, folgender Tabelle zusammengestellt:

atur	Dampfspannung in Millimetern Wassersäule	Temperatur	Dampfspannung in Millimetern Wassersäule
	34,5	18	73
	36	19	76
	37,5	20	79
	39	21	82,5
	41	22	86
	43	23	90
	45	24	95
	47	25	100
	49	26	105
	51	27	110
	53	28	116
	55	29	122
	57	30	129
	59	31	136
	61,5	32	144
	64	33	155
	67	34	163
	70	35	174

se Probe beruht auf der Voraussetzung, dass die Entflammbar- Petroleums der Spannung der Dämpfe desselben proportional on a priori jedoch muss es als wahrscheinlich bezeichnet werden, se Voraussetzung nicht zutrifft, denn eine geringe Menge sehr :htiger Verbindungen kann bei Erwärmung des Oeles in Folge Ausdehnung durch Wärme schon eine starke Spannung hervor- ıne dass die Menge der betreffenden Dämpfe ausreicht, die Ent- g zu bewirken. Ausführliche Versuche, die Ref. in dieser Hin- gestellt, haben seine Voraussetzung, dass die Dampfspannung

nicht proportional der Entflammbarkeit ist, vollkommen bestätigt. Au aus Untersuchungen, die Biel in neuerer Zeit veröffentlicht hat, lä sich ein Gleiches ableiten, wie sich aus der folgenden Nebeneinand stellung seiner mit verschiedenen Oelen erhaltenen Resultate ergiebt:

	Dampfspannung bei 35° in Millimetern Wassersäule	Entflammung punkt
Standardöl	160	26°
Astralöl	5	48°
Kaiseröl	13	44°
Russisches Kerosin 0	201	26°
" " A	73	28°
" " B	45	30°
" " C	95	25°

Hiernach dürfte die Dampfspannung zwar als ein werthvolles Kr rium für Beurtheilung der Eigenschaften des Petroleums im Allgemei betrachtet werden, nicht aber geeignet sein, einen directen und exa Schluss auf die Entflammbarkeit zu gestatten.

II. Apparate, bei welchen die Entflammbarkeit durch Entz dung der bei bestimmten Temperaturen entwickelten Dämpfe di beobachtet wird. So einfach es erscheint, Petroleum in einem Ge zu erwärmen und dabei denjenigen Temperaturgrad zu bestimmen, welchem ein über das Oelniveau gebrachtes Flämmchen Entzündung dort angesammelten Dämpfe bewirkt, so grosse Schwierigkeiten bi die richtige Durchführung derartiger Proben. Schnelligkeit der wärmung, Bewegung, Quantität des Oeles, Form des Oelbehälters, Gr und Intensität des Zündungsflämmchens, Grad der Annäherung Zeitdauer der Wirkung des letzteren etc. sind alles Umstände, d welche die Resultate bei Bestimmung des Entflammungspunktes er lich beeinträchtigt werden.

Als Voraussetzungen eines richtig construirten Petroleumprü sind folgende Punkte hervorzuheben: vollkommen gleichbleibende dingungen der Bildung und Entzündung der entflammbaren Gase, relativ gleiche Mengen des Petroleums gegenüber dem die Wärme ü tragenden Medium, langsame und durch die ganze Masse des O gleichmässige Erwärmung, annähernde Unabhängigkeit der letzt von der zufälligen Grösse und Intensität der Heizflamme. Umfang Intensität des zündenden Flämmchens, sowie seine Entfernung vom niveau müssen eo ipso bei allen Versuchen gleich sein, und die Zeitd

kung des Zündungsmittels muss, um eine Steigerung der Dampf- zu vermeiden, auf ein Minimum reducirt werden. Es sind ferner ingungen der Bildung entzündlicher Dämpfe möglichst denjenigen sen, unter denen beim gewöhnlichen Gebrauch des Petroleums, im Brennen in Lampen und Herden, Unglücksfälle veranlasst können, so zwar, dass bei Ausführung der Probe die unter ge- hen Umständen möglicher Weise vorkommenden günstigsten ungen für die Dampfbildung und Explosion obwalten.

ie Apparate unterscheiden sich ihrem ganzen Princip nach sowohl die Art und Weise, in welcher die Entzündung der entflammbaren explosiven Dämpfe zur Ausführung kommt, als auch durch die htung des Behälters, in welchem sich das zu prüfende Oel befindet. terer Beziehung ist vor Allem hervorzuheben, dass bei der einen gorie von Apparaten die Prüfung auf die Entflammbarkeit ganz oig von Grad zu Grad vorgenommen werden kann, während bei den ren Apparaten diese Prüfung bei jedesmaliger Probe nur bei einem mmten Temperaturgrade zur Ausführung gelangt. Bei der ersten e erfährt man also genau den Temperaturgrad, bei welchem das ntflammbare Dämpfe abgiebt, bei der letzteren dagegen nur, ob bei bestimmten Temperaturgrade das Oel entflammbar ist oder nicht. h auch dieser letztere Prüfungsmodus zur gesetzlichen Controle des oleums genügend sein mag, so muss es im Allgemeinen dennoch als schenswerth bezeichnet werden, dass ein Apparat auf bequeme Weise eich auch die Feststellung des zufällig vorhandenen Temperatur- es der Entflammbarkeit ermöglicht.

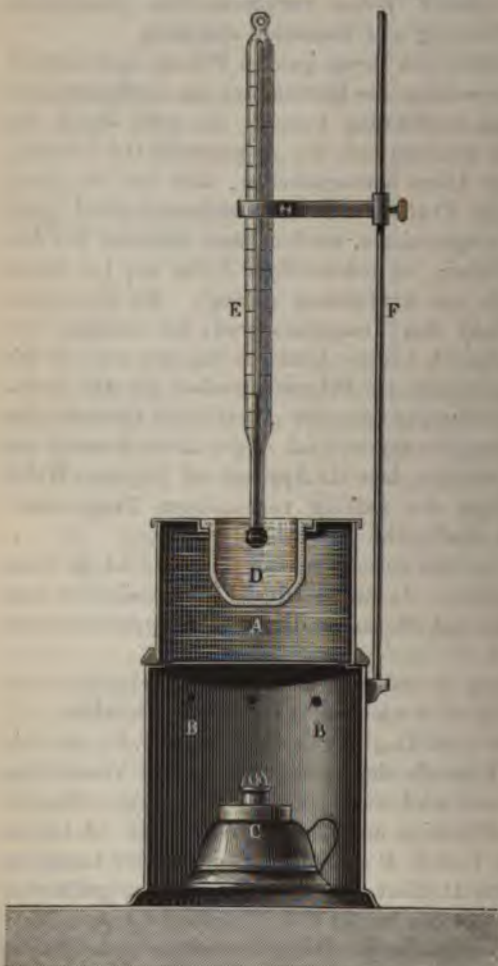
Von grösstem Einfluss auf die zu erhaltenden Resultate ist die Con- ction des Petroleumbehälters. In dieser Hinsicht unterscheidet man Allem zwischen Apparaten mit offenem und solchen mit geschlossenem oleumgefäss.

A) Apparate mit offenem Petroleumbehälter. Als Beispiele seien die Apparate von Tagliabue und von Saybolt beschrieben.

Der Petroleumprüfer von Tagliabue (Fig. 94, s. f. S.) war bis kürzester Zeit bei der Controle des Petroleums in den Vereinigten ten officiell eingeführt und wird auch jetzt noch in einigen Staaten r verschiedenartiger Modification und Benennung benutzt. *A* ist ein serbehälter, der in dem Gestell *B* stehend vermittelst der Lampe *C* zt wird. Das Glasgefäss *D* dient zur Aufnahme des zu prüfenden oleums, während vermittelst des an der Führungsstange *F* verschieb- n Thermometers *E* die Temperatur des Oeles beobachtet wird. Da die ltate mit diesem Apparat von der Art und Weise der Ausführung Probe ungemein abhängig sind, folgt hier die genaue Gebrauchs- eisung (Haltermann, Schottky): Man fülle den Behälter *A* mit ser, so dass der gläserne Oelbehälter *D* bis nahe an seinen Rand in Wasser eintaucht, fülle den Oelbehälter ebenfalls beinahe bis an den l, senke das Thermometer so weit, dass gerade das Quecksilber-

gefäss untertaucht, ein, bringe die Temperatur des Wassers un auf 60° F. (15,5° C.) und erhitze mit möglichst kleiner Spiritu bis zu 90° F. (32° C.), ziehe die Lampe heraus und lasse die Tem bis 95° F. (35° C.) steigen. Alsdann probire man mit einem s geschnitzten Eichenholzstäbchen, welches aber nur mit einer sehr

Fig. 94.



gleichmässigen brennen darf, man circa 15 m die Oberfläche d langsam und se hinfährt, welch dur, wenn nöth mal wiederhol Dabei beschrei einen flachen Bo bleibt den Rän Oelbehälters etv fernter als de überdies sind d der des Glases genfalls durch schen mit Filtr trocken zu halt sonst die anl dünne Oelschic leicht selbst u durch das Oel en könnte. Sollte d dem Oel anges Gas sich nicht ent so steigere man d peratur um einig wiederhole den Process (jedoch ein Brennen de forcirend) und fa 2 zu 2 oder 3 zu den fort, eine l dung des Gases werkstelligen.

sehr wesentlich bei dieser Probe, dass man unter allen Um nicht eher den Versuch des Entzündens anstellt, als bis das Que im Thermometer stationär geworden ist, also nicht mehr steig amerikanischen Usance nach wird auf folgende Wärmegrade gepr 95° F. (35° C.), 100° F. (38° C.), 104° F. (40° C.), 108° F. (42° C.

unter „Flash" auf 108° F. bedingt die Feuerprobe eines Oeles 0°. Selbst bei grösster Vorsicht und langer Erfahrung kommt es ass ein Oel mit dem richtigen Entflammungspunkt (110° F.) sich e eines Fehlers im Operiren schon bei 100 oder 105° entflammt, es in einem solchen Falle, um ein sicheres Urtheil fällen zu nothwendig ist, eine sorgfältige Controlbestimmung auszuführen. gebrauchende Eichenholz muss langfaserig und zähe sein, wo-

Fig. 95.



etwas feucht, damit die Flamme gleichförmig und so klein als brenne. Die Dicke des Stäbchens darf die Stärke einer grossen del nicht überschreiten. Das Oel selbst muss durch ein noch verkohltes Stückchen Holz von den darauf befindlichen Luft- sorgfältig befreit werden.

dieselbe Kategorie von offenen Probern gehören auch die Apparate ecke-Hannemann, von Lenoir, sowie die früher in England emark in Gebrauch gewesenen.

Saybolt-Tester[1]). Bei diesem Apparat, welcher in Fig. 9 mit allem Zubehör abgebildet ist, erfolgt die Entflammung d durch den überspringenden elektrischen Funken. *A* ist ein 40 38 cm breiter, 34 cm hoher Holzkasten mit Deckel *B*, *C* ein boden, der herausnehmbar ist und auf welchen die übrigen theile aufgestellt resp. unter welchem sie beim Transport werden. DD_1 sind die Deckel zweier in dem Kasten stehend säureelemente, *h* ist ein Stromunterbrecher in Form einer mit Isolirknopf, *E* ein kleiner Inductionsapparat, von welchen Leitung durch Spiralen *ee* und Messingdrähte $e_1 e_1$ zur Funken über den eigentlichen Petroleumprüfer *F* führt. Hier ist *a* mometer für den Oelbehälter, a_1 ein ebensolches für das Aus Fig. 96 sind die übrigen Details von *F* zu ersehen: *b* ist d Petroleumbehälter von 5 cm Höhe, *c* ein kleiner Balken a durch die Messingstifte *dd* gehalten, *ff* zwei Messingstreifen, Mitte zu in Platindrähten die den Ebonitbalken d und sich unterhalb de gegenüberstehen, dass d überspringen kann. O stattfindet, lässt sich du der Mitte des Balkens b Loch von oben her beob

Fig. 96.



Bei Ausführung ein füllt man das Wasserbad mit Wasser, dass der fast bis zum Rande ein wärmt bis auf 100° F. (3 nimmt die Lampe weg. M den Oelbehälter bis ca. 3 den Rand mit Oel, wischt das Oel vom Rande mittelst Fi weg, entfernt eventuell vorhandene Luftblasen, setzt sorgfä Bad ein und senkt das Thermometer so in das Oel ein, Quecksilbergefäss noch gerade bedeckt ist. Sobald die Tem Oeles auf 90° F. (32° C.) gestiegen ist, lässt man durch kurzen Druck auf den Knopf des Stromunterbrechers den Fu springen und wiederholt, nachdem man die Lampe wieder u hat, das Ueberspringen von 2 zu 2° oder 3 zu 3° F. so lang flammung eintritt. Die Temperatur des Oeles soll beim E das Wasserbad nicht unter 55° F. (12½ C.) und nicht über 70 betragen. Bei Oel mit 110° F. (43,3° C.) Entflammungspunkt u prüft man bei 90° F. (32° C.), 95° F. (35° C.), 100° F. (38°

[1]) Zu beziehen durch Lockwood Broth. and Holly, Ne Beaverstreet.

C.), 108° F. (42° C.), 110° F. (43,3° C.), 112° F. (44,5° C.) und 115° F. C.); bei Oel von 120° F. (48,8° C.) und aufwärts prüft man bei 100° F. C.), 105° F. (40,5° C.), 110° F. (43,3° C.), 115° F. (46° C.), 118° F. '° C.), 120° F. (48,8° C.), 122° F. (50° C.), 125° F. (51,6° C.).

Die leichte Ueberwachung des Apparates ermöglicht es, mehrere en neben einander auszuführen und selbstverständlich lassen sich mittelst eines Inductionsapparates bei Anbringung der nöthigen indungs- und Unterbrechungsvorrichtungen die Funken für mehrere zu gleicher Zeit functionirende Apparate erzeugen.

Wie alle Petroleumprüfer mit offenem Oelbehälter zeigt auch der sehr exact functionirende Saybolt-Tester den Missstand, dass er Entflammungspunkt zu hoch angiebt. Es erklärt sich dies leicht ı die Fortführung der aus dem Oel getretenen Dämpfe durch den Apparat aufsteigenden warmen Luftstrom und durch sonstige zu-e Luftbewegungen. Ein zu hoher Entflammungspunkt wird auch ten, wenn man das Oelniveau einige Millimeter niedriger hält. Aber t wenn man die vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, iren die Resultute mit ein und demselben Oel unter sich nicht heblich; nach zahlreichen Versuchen, die vom Ref. angestellt worden um etwa 2° C.

B) Apparate mit geschlossenem Oelbehälter. Diese Apparate liefern ıfalls zutreffendere Resultate insofern, als sich die ganze Construction lben mehr den Einrichtungen einer Lampe nähert. Das Petroleum det sich in denselben unter ganz ähnlichen Bedingungen wie im lter einer Petroleumlampe, es entwickeln sich allmälig brennbare pfe, die sich im leeren Theil des Gefässes ansammeln, mit Luft ver-ıen und beim Entzünden explodiren. Die Resultate in diesen raten sind auch unter sich übereinstimmender, da die Oeldämpfe gar nicht der Fortführung durch den warmen Luftstrom oder rweitigen zufälligen Luftbewegungen ausgesetzt sind. Als Beispiele hier die Apparate von Abel, Bernstein, Braun, vom Ref., von mann, Victor Meyer, Haass und von Beilstein beschrieben.

Apparat von Abel[1]). Dieser Apparat ist seit 1882 im Deut-ı Reich für die amtliche Controle des Petroleums eingeführt und g. 97 bis 100 (a. f. S.) abgebildet[2]). Seinem Princip nach besteht er nem mittelst Wasserbad erwärmten, durch Deckel verschlossenen leumbehälter, in welchen das zu prüfende Petroleum bis zu einer mmten Marke eingefüllt ist. Durch den Deckel taucht ein Thermo-r in das Petroleum ein; ausserdem zeigt derselbe Oeffnungen, welche ittelst eines Schiebers geöffnet und geschlossen werden können. h ein kleines Treibwerk geschieht die Bewegung des Schiebers selbst-

---

[1]) Zu beziehen in deutscher, vorgeschriebener Form von A. Pensky, ı S. W., Wilhelmstr. 124; in englischer Form durch Ch. Normann, 166 r Road, Plumstead in England.

[2]) Chem. Ztg. 1882, S. 446.

ı 3,75 mm Durchmesser, welche als Grössenmaass für das ıchen dient. In der Deckelplatte D sind drei viereckige , o_2, o_3 eingeschnitten, mit welch letzteren zwei Oeffnungen :hiebers S durch Drehung in Correspondenz gesetzt werden - Das Triebwerk T ist dazu bestimmt, selbstthätig eine lang- gleichmässige Bewegung des Drehschiebers S derart zu be- ss die nach und nach eintretende Oeffnung der Löcher o_1, o_2, o_3 Secunden dauert und dass zum Schluss Schieber S schnell seine Anfangslage zurückschnellt und die Löcher verschliesst. Wasserbehälter aus zwei Metallcylindern mit flachem Boden; ı Cylinder muss aus Kupfer, der äussere sowie der Boden ıch aus Messing angefertigt sein. Der ringförmige Raum beiden Cylindern ist oben durch eine hart angelöthete Ring- Kupfer abgeschlossen; es bleibt also nur der innere Cylinder ı, so dass der Petroleumbehälter G eingesetzt werden kann;

Fig. 100.



g ist ein nach innen etwas überstehender Ebonitring zur Verhinderung der Wärmeleitung. Die Deckelplatte des Behälters W trägt ferner noch den Rohrstutzen a_2 zur Aufnahme des Thermometers t_2, ferner den Trichter c zum Einfüllen des Wassers in W; durch Röhre y wird das überschüssige Wasser abgeleitet. F ist der Dreifuss, auf welchem Behälter W aufsitzt, U ein unten offener, oben geschossener Blechmantel aus Kupfer oder Messing, L eine Spirituslampe, auf Platte w an Fuss F befestigt. Die Scala des für die Messung des Petroleums bestimmten Thermometers t_1 ist in halbe Grade getheilt und geht von + 10 bis + 35°, das Thermo- r das Wasserbad zeigt dagegen nur ganze Grade und geht bis + 60°, Theilstrich 55° ist roth angezeichnet. Endlich ıber noch eine Glaspipette zum Einfüllen des Petroleums, sowie (Profil-Maassstab) zum Controliren der Dimensionen des ıeigegeben und das Ganze ist in einen Holzkasten eingeschlossen. :kel des letzteren lässt sich ein Metallbarometer anbringen.

szuführender Probe hat man den Apparat in möglichst zug- me von mittlerer Zimmertemperatur aufzustellen und das n geschlossener Flasche in demselben Raume so lange vor- wahren, dass es die Temperatur desselben angenommen hat. . wird mittelst der Spirituslampe auf 54,5 bis 55° (rothe -acht, das Petroleum in G so weit mittelst der Pipette sorg- füllt, dass gerade noch die oberste Spitze von h etwas Sofort muss dann der Deckel D aufgesetzt und Petroleum- den Behälter W, ohne das Petroleum zu schütteln, eingesetzt

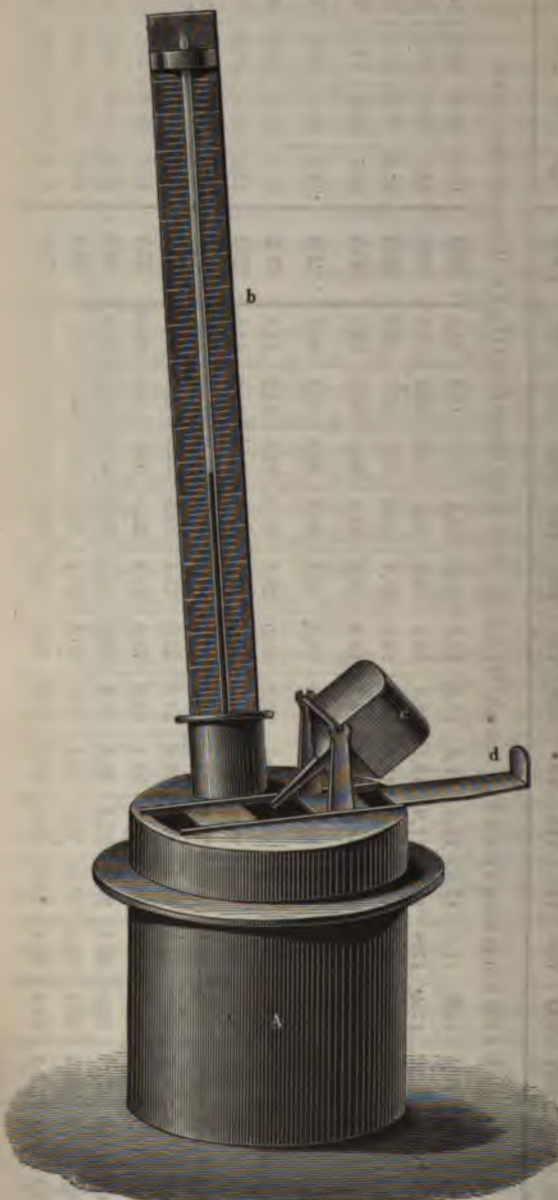
…fundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt.

Barometerstand in Millimetern.

685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	**760**	765	770	775	780	785
Entflammungspunkte nach Graden des hunderttheiligen Thermometers.																				
16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	**19,0**	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18 5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	**19,5**	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19 0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	**20,0**	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19 5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	**20,5**	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4
18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	**21,0**	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	**21,5**	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	**22,0**	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	**22,5**	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	**23,0**	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	**23,5**	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	**24,0**	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	**24,5**	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	**25,0**	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

angabe, d. i. 22,0°. Diese corrigirte Gradzahl ist bei amtlicher C des Petroleums maassgebend; sie darf nicht weniger als 21° be

Fig. 101.



Bei dem i land einge Abel-Appara im Grossen un zen die gleich richtung wi eben beschrieb sitzt, befinde kein Triebwer selbstthätigen gen des Sc und der Zünd vielmehr wir Schieber, wi nebenstehende den Petroleum ter *A* verdeut den Fig. 101 geht, durch vor- und rüc bewegt. Bei d wegung nach wärts schläg Stift an die La so dass sie sic vorn neigt u der Zündflam die mittlere O taucht.

Ein Petro prober, we Verf. (Engle Anschluss an voriger Aufla schriebenen N meter von P construirt ha Fig. 102 bis abgebildet. *A* Wasserbehälte

[1]) Freseniu schrift Bd. 20,

nd aus einem 14 cm hohen und ebenso weiten Gefäss aus Messing
Kupfer und dem Einsatz *BB*, welche beide oben durch den her-
ch aufsitzenden Deckel mit einander verbunden sind; *a* ist der
illtrichter, *b* das Abflussrohr für das Wasser. Der Petroleum-
lter *C* hängt derart in *BB*, dass zwischen beiden ein Luftraum frei
t; auch ist der Rand von *C* mittelst Ebonitring vor directer metalli-
Berührung und zu starker Wärmeleitung von *BB* aus geschützt;
das Thermometer, *E* ein kleiner Glascylinder, der durch Drehung
charnier *s* über den kleinen Ansatz des Deckels gestülpt werden
. Fig. 103 und 104 zeigt die einzelnen Theile des Deckels. *mm*

Fig. 102.



Fig. 103.



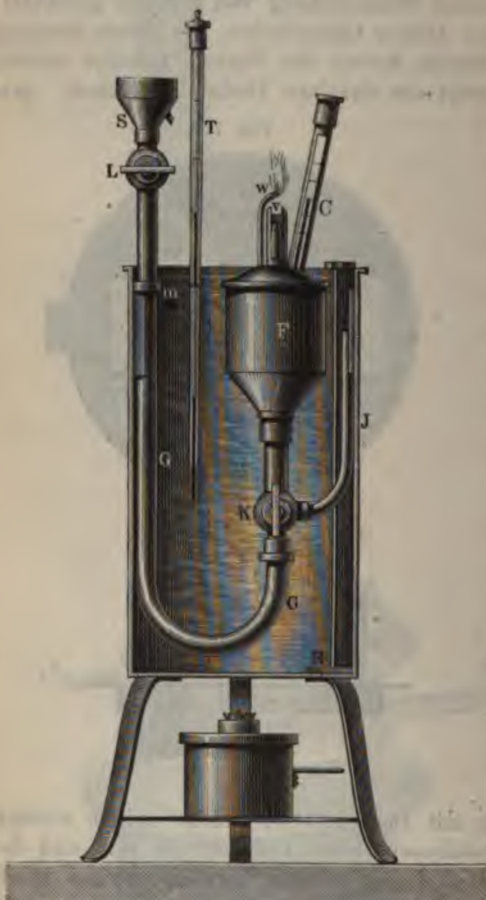
Fig. 104.



in kleiner Rohrstutzen mit Dochtdille *n*, welche seitlich eintritt,
in Schieber zum Verschliessen bezw. Oeffnen von *mm* und des
es *p*, *r* ein an den Deckel angelöthetes halbringförmiges Blech,
hes bei aufgesetztem Deckel in das Oel eintaucht, so dass die wäh-
jedesmaligen Entflammungsversuches durch *p* eintretende Luft in
durch jenes Blech und die Gefässwandung gebildeten ringförmigen
n treten muss, um von hier aus durch eine Anzahl von Schlitzen
allen Seiten über das Oelniveau gegen *mm* zu streichen und die
ämpfe zu dem Flämmchen bei *n* zu führen; *xx* und *zz* sind Visir-
te, deren Spitzen die Höhe des Oelflämmchens und der Spiritus-
ne angeben.

Gebrauchsanweisung. Man füllt A bis zum Ausfluss b Wasser, den Oelbehälter bis zur Einfüllmarke mit Oel, setzt de mit geschlossenem Schieber *oo* auf, stülpt E über den Ansatz zündet zunächst die Spiritusflamme, alsdann, während das Ther noch mehrere Grade unter der muthmaasslichen Entflammungste

Fig. 105.



zeigt, das Fl bei *n* und beg dem Proben. D man Schieber *o* lässt 5 Secund und verschlies rasch wieder. Weise wird v zu Grad fort bis Entflamm tritt und durc bei stattfinden bewegung das chen bei *n* erl diesem Mome die Entflamm peratur abgele sofortigem W ben hat man nur so lange k ser nachzufülle warme bei *b* a ist, das Petrole mit frischem O schicken u. s.

Bernstei Petroleump Bei diesem (Fig. 105) bef das Petroleum abgeschlossene ter F, der vermittelst W erwärmt wird und aus dem die gebildeten Dämpfe durch Wa verdrängt werden. Im aufzuschraubenden Deckel des Petroleum sind zwei von dem zu untersuchenden Petroleum gespeiste Doch *v* senkrecht über einander angebracht, von welchen der ober erfolgter Erwärmung des Oeles angezündet wird. Ausserdem

[1]) Alexander Bernstein, Civilingenieur in Berlin.

ı im Deckel das Thermometer *C*, dessen Quecksilbergefäss in das Oel taucht. Der trichterförmige Boden des Petroleumbehälters communiırt durch die gebogene Röhre *G G* und die Hähne *K* und *L* mit dem chter *S*; ausserdem kann *S* durch Verstellung des doppelt durchrten Hahnes *K* mit Rohr *J* in Communication gebracht werden. *R* ist Rührer, *T* ein Thermometer für das Wasserbad, *m* die Marke, bis welcher das Wasser eingefüllt wird.

Bei Ausführung einer Probe nehme man den Petroleumbehälter dem Wasserbad, fülle letzteres bis zur Marke mit Wasser und erme dasselbe auf diejenige Temperatur, z. B. 35°, welche dem Entımungsminimum entspricht und erhalte die Wassertemperatur durch rauch des Rührers gleichmässig. Während dessen schraube man Deckel vom Petroleumbehälter ab, stelle Hahn *K* horizontal, *L* verL. Mittelst eines beigegebenen Maassfläschchens wird nun die richtige ıge Petroleum in *F* eingefüllt, der Deckel wieder aufgeschraubt und ıser durch *S* eingegossen, bis es oben aus *J* ausfliesst. Hahn *K* wird senkrecht, Hahn *L* horizontal gestellt, der ganze Apparat in das ıserbad eingesetzt und Trichter *S* bis zum seitlichen Ausflussröhrı mit Wasser gefüllt. Das Petroleum erwärmt sich und die dadurch irkte Abkühlung des Wassers wird durch Wiedererwärmen auf 35° ;eglichen, bis Wasser und Petroleum die gleiche Temperatur erreicht ın. Nun wird Docht *w* angezündet und Hahn *L* geöffnet (senkrecht ellt), worauf das Wasser aus Trichter *S* nach *F* drückt und von die gebildeten Petroleumdämpfe durch das kleine, um den unteren ıt befindliche Röhrchen hinaustreibt. Entzündet sich hierbei der re Docht von dem oberen aus, so liegt das Entflammungsminimum r der betreffenden Temperatur, hier also 35°, und das Petroleum ist t zulässig. Nach jedem Versuch wird der Petroleumbehälter mit ım Wasser ausgespült.

Dieser Apparat giebt bei sorgfältigem Arbeiten nach vom Ref. daausgeführten Versuchen sehr befriedigende Resultate, hat aber den ıtheil, dass er bei einmaliger Probe nur erkennen lässt, ob bei der immten Temperatur Entflammung eintritt oder nicht. Die Festung des Entflammungspunktes ist dadurch, da man für jede Bestimg wieder frisch füllen muss, umständlich und zeitraubend. Wenn ich dagegen nur darum handelt, festzustellen, ob ein Petroleum zug ist oder nicht, so ist der Apparat recht brauchbar und zuverlässig.

Der Petroleumprober von O. Braun[1]) beruht auf ähnlichen cipien. In Fig. 106 (a. f. S.) bedeutet *A* einen 6 kg schweren Block Gusseisen oder Kupfer, in welchen eine Höhlung *BE* von 75 mm hmesser und 45 mm Tiefe eingedreht ist; *H* ist ein in die conische ıiterung eingeschliffenes Gefäss aus Bronce mit Glasdeckel *F*, in ıem eine kleine, durch Kork *K* verschliessbare Oeffnung sich befindet.

Chem. Ztg. 1882, S. 384.

sich wegen zu leichten Uebertritts der Elektricität auf den Metal
als ungeeignet erwiesen, zum Mindesten muss dann auch die Is
entsprechend verstärkt sein. Sollte trotzdem der Funke an de
enden nicht überspringen, so liegt der Grund fast immer daran
der Apparat aus einem kalten in einen warmen Raum gebracht,
durch niedergeschlagene Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche leit
worden ist, oder dass die Platinpolenden nach oftmaligem Gebrau
mit etwas Kohle beschlagen haben und dadurch schlecht leitend ge
sind. Im ersteren Fall genügt ein kurzer Aufenthalt des Ap
im warmen Zimmer, im letzteren ein Abreiben der Platinspitz

Fig. 109.



Schmirgelpapier oder mit der Feile,
richtige Leitung wieder herzusteller
der Strom zu schwach und nähert m
Polenden einander zu sehr, so kan
der überspringende Funke so schwac
dass er zur Entzündung eines vorha
explosiven Gemisches nicht ausreich
dasselbe doch erst nach längerer W
entzündet. Beides ist nicht zu befü
wenn man die Polspitzen nach Vo
mindestens 1 mm von einander al
lässt. Die Bequemlichkeit in Handl
des Apparates wird sehr gefördert
Anbringung eines Stromunterbreche
welchem durch einfachen Druck die
dung hergestellt und der Funke zum
springen gebracht wird.

Bei Ausführung einer Prob
man Behälter *D* genau bis zur Mar
dem zu prüfenden Petroleum, setzt
das Glasgefäss *C C*, welches bis zur
mit Wasser gefüllt ist, so dass nac
Einsetzen von *D* das Niveau bis circ
unter den Rand sich hebt und *D* al
vollständig in Wasser eingetaucht ist. Das Ganze wird dann no
Wasserbad *A* gestellt und mittelst Spirituslämpchen erwärmt
Temperatur des Petroleums steigt hier sehr langsam und es i
beinahe gar keinem Einfluss, ob das Flämmchen etwas meh
weniger stark brennt, da bei dem doppelten Wasserbad ja
allen Umständen nur eine sehr allmälige Erwärmung stattfinden
Letzteres lässt sich daran erkennen, dass äusseres und inneres T
meter immer nur um höchstens 5° differiren. Von etwa 20° a
man von Grad zu Grad den Funken jedesmal $^1/_2$ bis 1 Secund
überspringen und beobachtet diejenige Temperatur, bei welcher
die eintretende Explosion die beiden Klappen *ss* in die Höhe g

erden, ein Punkt, der sich bei diesem Apparat ganz besonders beobachten lässt. Nach jedesmaligem Ueberspringen des Funkens er Rührer einige Mal mit der Vorsicht umgedreht, dass nicht durch tige Bewegung die Polenden mit Petroleum bespritzt werden. ›eim Einsetzen des Petroleumbehälters in das Wasserbad ist hiercksicht zu nehmen. Soll der Apparat mehrmals hinter einander cht werden, so hat man nur nöthig, das Glaswasserbad *CC* mit n Wasser zu füllen; es hat sich bei dahingehenden Versuchen gezeigt, dass die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt wird, wenn man das warme Wasser in *A* lässt. Gerade wie beim Saybolt-Tester ermöglicht es die leichte und bequeme Handhabung des Apparates auch hier, mehrere Proben neben einander zu überwachen und ebenso lassen sich unter Anbringung der nöthigen Verbindungs- und Unterbrechungsvorrichtungen mittelst eines Inductionsapparates die Funken für mehrere und zu gleicher Zeit functionirende Apparate erzeugen. Zur bequemen Erzeugung des Funkens kann man sich des weiter oben (S. 287, Fig. 95) beschriebenen Apparates, oder einer beliebigen anderen einfacheren Vorrichtung bedienen. Bei sorgfältiger Arbeit stimmen die Resultate bis auf $^1/_2{}^0$ unter einander überein.

Fig. 110.



Heumann (Chem. Ind. 1884, Nr. 6) hat den eben beschriebenen t dadurch verbessert [1]), dass er den Rührer auch in den oberen les Petroleumbehälters fortsetzte, um hier durch Vermischen der ten Oeldämpfe mit der Luft ein homogenes Gemisch zu er-, da in den anderen Apparaten die specifisch schweren Oelauf dem Oelspiegel liegen bleiben und man deshalb einen um rigeren Entflammungspunkt findet, je mehr man die Zündungsıen dem Oelspiegel nähert. Auch hat Heumann das Zündungsvereinfacht. In Fig. 110 bedeutet *a* den Petroleumbehälter aus ein Wasserbad aus Messingblech, *c* das Rührwerk, *d* das Zündungsıen, welches von *k* aus durch Röhrchen *f* mit Gas gespeist wird;

u beziehen von E. Leybold's Nachfolger, Cöln.

durch einen Druck auf Federdrücker i kann das Flämmchen in den Dampfraum des Petroleumbehälters a gesenkt werden und hebt sich nachher von selbst wieder, die Oeffnung bei d verschliessend. Durch den Deckel aus Hartgummi ist Thermometer t in das Petroleum eingesenkt, ausserdem trägt derselbe eine Deckelklappe mit Scharnieren, wie der Fig. 107 bis 109 gezeichnete Apparat.

Bei Ausführung eines Versuchs wird die nöthige Menge Petroleum mittelst eines mit Marke versehenen Hahntrichters in a eingefüllt, desgleichen Wasser in b bis zur Marke. Auch hier umgiebt das Wasser den Petroleumbehälter wie beim Engler'schen Apparat und lässt das Resultat von der Zimmertemperatur unbeeinflusst. Lampe e wird angesteckt und im geeigneten Moment mit den Zündversuchen durch Niederdrücken von k begonnen. Aufklappen des Deckels zeigt auch hier den Entflammungspunkt an. Die Resultate sind sehr übereinstimmend ($^1/_2$ Grad).

Victor Meyer's Methode zur Bestimmung der Entflammungstemperatur. Meyer bezeichnet als die wahre oder absolute Entflammungstemperatur des Petroleums diejenige, bei welcher sich eine mit dem Petroleum geschüttelte Luftmenge durch Einführung einer kleinen Flamme entzünden lässt. Zur Ermittelung des Flashingpunktes bringt man in einen Glascylinder von circa 300 ccm Capacität circa 40 ccm des zu untersuchenden Oeles (nach Versuchen von Hörler sind die Resultate von der Grösse des Cylinders und der Menge des angewandten Oeles unabhängig) und verschliesst die Mündung mit einem doppelt durchbohrten Kork. Durch die Durchbohrungen gehen zwei Thermometer, das eine bis nahezu auf den Boden des Gefässes, das andere nur einige Centimeter unter den Kork. Diesen Cylinder stellt man bis zu seinem oberen Rande in warmes Wasser. Sobald das Oel und die darüber befindliche Luft die Temperatur, auf welche ersteres geprüft werden soll, angenommen haben, nimmt man den Cylinder aus dem Wasser, schüttelt heftig um, lässt stehen, bis die Schaumblasen verschwunden sind, öffnet, führt eine kleine aus einer zugespitzten Glasröhre brennende Gasflamme ein und beobachtet, ob die Dämpfe sich entzünden oder nicht. Im letzteren Falle wird der Versuch wiederholt und zwar von Grad zu Grad so oft, bis gerade die Entflammung eintritt. Hörler bringt ein etwas abweichendes Verfahren zur Feststellung des Entflammungspunktes zur Anwendung. Er mischt, nachdem die Entzündung eingetreten ist, dem warmen Wasser etwas kaltes bei, lässt den Petroleumbehälter offen etwas abkühlen und wiederholt bei niedrigerer Temperatur den gleichen Versuch. Hiermit wird so fortgefahren, bis man an die Grenze kommt, bei der gerade keine Entflammung mehr bemerkbar ist. Es ist bei Gebrauch dieser Methode nothwendig, nach dem Umschütteln jedesmal mindestens eine Minute ruhig stehen zu lassen (Stehenlassen nur bis gerade die Schaumblasen des Oeles verschwunden sind, genügt nach Versuchen, die in des

bilden, die auch nach dem Herausnehmen des ganzen Apparat einem zur Erwärmung dienenden Luftbad die Temperatur des Petr noch einige Zeit constant erhält. Auch dieser Schutzcylinder ist mit einer Fassung versehen, deren Einrichtung aus Fig. 112, in w der Apparat von oben abgebildet ist, hervorgeht. Es sind *rrr* dr Knöpfen versehene Stifte, welche als Führung für die mit entspr den Schlitzen versehene drehbare Scheibe dienen. Dreht man die S nach der einen Richtung, so werden (wie aus der Fig. 112 leicht e lich) die drei Knacken derart vorgeschoben, dass sie als Träger fü inneren Cylinder dienen, während sie sich bei Drehung nach ent gesetzter Richtung zurücklegen und das Abnehmen des Mantel dem inneren Cylinder ermöglichen. Zur Erwärmung des App dient ein kupfernes Luftbad, welches zur Verhütung von Wärmestr mit einer Thonplatte bedeckt ist und mittelst Spirituslampe er wird. Ueber der Thonplatte ist ein an beiden Enden offener, 8 bi weiter und 18 cm hoher Glascylinder in messingenem Gestell der festigt, dass er mittelst Klemmschraube höher oder tiefer gestellt w kann, so dass, entsprechend dem unten frei bleibenden Schlitz, die Luft rascher oder langsamer durch den Cylinder strömt. Hängt m Fig. 111 abgebildeten Apparat in einen solchen Glascylinder — d ist für diesen Zweck mit einem durchbrochenen Einsatzring verseh so hat man es durch Verstellen desselben, sowie der Lampe unte Luftbad, vollkommen in der Hand, eine beliebig langsame Erwä des Oeles im inneren Cylinder zu bewirken. Ein im äusseren Glas angebrachtes zweites Thermometer lässt auch hier die Temperat obachten.

Der Apparat zur Erzeugung des Funkens schliesst sich in Einrichtung dem zuerst von Saybolt angewendeten an. Anstatt Chromsäureelemente ist nur eines vorhanden, an Stelle des beso Stromunterbrechers ist die Zinkplatte nach Art einer Federwag momentanen Eintauchen in die Chromsäure eingerichtet. Nach Druck wird das Zink durch die vorhandene Feder wieder aus der F keit herausgehoben. Da ausserdem vor jedesmaligem Uebersp des Funkens der Apparat wegen des Schüttelns aus dem Digest ausgehoben und dann in Verbindung mit den Polenden des Indu apparates gesetzt werden muss, was ein sehr oft wiederholtes Ei Ausschrauben der Poldrähte nothwendig machen würde, so endig Drähte des Inductionsapparates in Form von zwei in ein Brett lassenen Messingstreifen. Stellt man den Probecylinder derart au Messingstreifen, dass die an dessen Fuss befindlichen Messingpl (*nn*, Fig. 111) mit denselben in Contact kommen, so ist die I hergestellt und beim Eintauchen der Zinkplatte springt der I über. Aus der schematischen Darstellung in Fig. 113 ergiebt s vollständige Anordnung des Apparates sammt Hülfsvorrichtungen v gesehen. *A* ist der Fig. 111 abgebildete Prüfungsapparat, *B* da

s Chromsäureelement, *J* der Inductionsapparat, bei *M* sind die bundenen und in das Brett eingelassenen Messingstreifen an-

ausführung der Probe füllt man den inneren Cylinder mit rüfenden Oel bis zu einer vorhandenen Marke an, setzt den ıtel *S S* auf, hängt das Ganze in den Digestor (*B*, Fig. 113) und so langsam, dass die beiden Thermometer nie mehr als 5° zeigen. Ist die Temperatur, bei der man prüfen will, erreicht, . wieder aus dem Digestor herausgenommen und unter festem n des Klappendeckels tüchtig geschüttelt. Durch festes Auf-

'ig. 113.



stellen des Cylinders lässt sich ein zwischen den Polspitzen event. hängen gebliebener Oeltropfen leicht beseitigen. Man stellt nun den Apparat auf die Elektrodenstreifen *M* so auf, dass die Leitung hergestellt ist, lässt zum Absetzen des Oelstaubes eine Minute ruhig stehen, notirt die Temperatur und lässt nun den Funken durch Niederdrücken des Knopfes an Element *E* eine Secunde lang übertreten. Findet dabei noch keine Entflammung unter Aufklappen des Deckels statt, so wird die Erwär- ·derholt und damit von 1 zu 1° oder 2 zu 2° so lange fort- bis die Entzündung eintritt. Selbstverständlich muss man vor ıutzung des Apparates den Oelbehälter jedesmal vollständig lassen.

len Apparaten von Stoddard (Ber. d. D. chem. Ges. XV, Liebermann (Fresen. Zeitschr. XXI, S. 321) und Beilstein eitschr. XXII, S. 309) wird Luft durch das in Erwärmung be- ·troleum hindurch geleitet und mit dem über dem Petroleum- indlichen Gemisch von Dampf und Luft der Zündungsversuch . Stoddard leitet die Luft continuirlich durch das Oel, was ›naue Resultate ergiebt, Liebermann nur von Zeit zu Zeit, ı Beilstein. Des letzteren Apparat ist der vollkommenste ›shalb hier beschrieben. Fig. 114 (a. f. S.) ist *A* ein 35 mm 5 mm hoher Glascylinder mit Marken bei 60 und bei 70 mm Boden. Bis zur unteren Marke wird Petroleum eingegossen; essingrohr, durch welches Luft eingeleitet wird und welches iestalt einer kleinen Brause *c* endigt; *t* ist ein Thermometer, cksilbergefäss bis in die Mitte des Petroleums reicht. Dieser rd in ein langsam zu erwärmendes Wasserbad gestellt (pro inuten je 1° Temperatursteigerung) und bei jeder Wärme- m 1° fünf Secunden lang Luft so stark durchgepresst, dass ı bis zum oberen Theilstrich steigt. Gleichzeitig hält man :hen an die Mündung des Apparates. Der erste Versuch ist ein Vorversuch und muss unter Beginn der Lufteinleitung

bei der zuerst ermittelten Entflammungstemperatur wiederholt
Bei genügend langsamer Erwärmung differiren die Resultate hö
um $^1/_4$ Grad.

Umfangreiche Untersuchungen, welche Verfasser in Gemei
mit Haass durchgeführt hat (Fresen. Zeitschr. XX, S. 1), haben e
dass, was übrigens vorauszusehen und theilweise auch schon l
war, ein und dasselbe Petroleum in verschiedenen Petr
probern geprüft, ungemein abweichende Entflammungsp
ergiebt. Gegenüber allen übrigen damals gebräuchlichen Ap
ergab der Abel'sche die nied
Entflammungspunkte. Der Dä
Apparat zeigte um 4 bis 10°, de
trische Apparat von Engler um
der Naphtometer (Parrish-E
um 5°, der geschlossene Appar
Tagliabue um 9°, der offene
bis 20°, der Saybolt-Tester e
um 14 bis 20° höher an.

Fig. 114.



Auch wenn man ein und
selbe Oel auf dem gleichen
rat wiederholt prüft, erhält m
schon gelegentlich erwähnt ist,
völlig übereinstimmende Resultat
man muss nach jetziger Lage der
leumprüfung zufrieden sein, we
Prober, wie diejenigen von Abel
stein, Bernstein, Engler, F
Heumann (über einige andere
rate, wie z. B. den von Braun, L
mann u. a. m., liegen mir keine
resultate vor), Resultate innerh
Grenze von 1° C. ergeben.

Bestimmung der Leuch
Die Leuchtkraft des Petroleums
diejenige der übrigen Leuchtma
beurtheilt nach der Lichtintensität oder Lichtstärke ein
das zu untersuchende Oel gespeisten Flamme, sowie nach de
des in einer bestimmten Zeit verbrannten Materials. Die Bes
der Lichtstärke geschieht in der üblichen Weise mittelst de
meters[1]) von Bunsen oder von Weber (zu beziehen von
und Hänsch in Berlin), die Menge des verbrannten Oeles du
der Versuchslampe vor und nach dem Versuch. Wichtig ist d
jeweils einer richtigen Lampe zu bedienen, denn die ve

[1]) S. Cap. Leuchtgas.

male benutzt werden, insbesondere — ausser dem schon beschrieben Verhalten bei fractionirter Destillation (S. 277) — die Raschheit des Aufstieges im Docht und die Viscosität.

Die Raschheit des Aufstieges im Dochte ist insofern von Einfluss auf die Leuchtkraft des Oeles, als bei zu langsamem Aufstiege die Flamme nicht genügend mit Oel gespeist wird, in Folge dessen ein Verkohlen des Dochtes und ein rascher Rückgang der Flamme eintritt.

Um die Steigfähigkeit des Oeles kennen zu lernen, hat man besondere Lampen construirt, deren Oelbehälter aus einem cylindrischen graduirten Gefäss besteht, auf welchem man also die Entfernung des Oelspiegels vom oberen Brennerende bezw. die Steighöhe ablesen kann. Ein unten angebrachter Hahn ermöglicht es, das zu Anfang bis zum obersten Theilstrich eingefüllte Oel abzulassen und so bei verschiedenen Niveauhöhen auf sein Verhalten beim Brennen (Lichtstärke, Ansatz von Kohle etc.) zu prüfen.

Man kann sich über die Schnelligkeit des Aufsteigens im Dochte auch durch Eintauchen eines mit Bleistifttheilstrichen versehenen Dochtes in das zu untersuchende Oel und Beobachten der Aufsteigezeit bis zu bestimmten Marken des Dochtes (10 cm, 15 cm über dem Oelniveau) überzeugen. Das untere Dochtende lässt man dabei 5 cm tief in das Oel eintauchen und beobachtet am besten, ein Licht hinter den Docht stellend, in dunklem Raume. Als Vergleichsmittel bedient man sich dabei eines notorisch bewährten Petroleums.

Die Viscosität der Leuchtöle steht nach meinen Untersuchungen in directer Beziehung zur Schnelligkeit des Aufstieges im Docht (Dingl. polyt. Journ. **261**, 81). Je dünnflüssiger ein Petroleum, desto rascher steigt es auch im Docht in die Höhe und man kann sich deshalb zur vergleichenden Beurtheilung der Steigkraft am bequemsten einer Bestimmung der Viscosität bedienen. Als Apparat benutzt man den unter Capitel Schmiermittel beschriebenen Engler'schen Viscosimeter mit auf 1,8 mm verengerter Auslaufspitze (zu beziehen von C. Desaga in Heidelberg), aus welchem beispielsweise Nobel'sches Petroleum trotz seines höheren specifischen Gewichtes (0,820) um mehr als 20 Secunden rascher abläuft als eine amerikanische Sorte des Handels (specif. Gew. 0,805).

Das specifische Gewicht der Erdöle verschiedener Abstammung lässt auf Viscosität bezw. Steigkraft keinen Rückschluss ziehen; denn die gleichsiedenden Fractionen z. B. pennsylvanischen und kaukasischen Erdöls sind ganz verschieden schwer und besitzen trotzdem annähernd dieselbe Steigkraft und Viscosität. Nur bei Petroleumsorten gleicher Fundstätte kann aus einem höheren Viscositätsgrade auch ein Schluss auf höheren Gehalt an schweren Oelen gezogen werden.

Petroleumäther, Cymogen, Gasolin, Neolin, Rhigolen, zin u. s. w., die leichtsiedenden Theile des Rohpetroleums werden auf Siedepunkt und specifisches Gewicht nach gewöhnlich

thoden geprüft. Maassgebend sind dabei die Temperaturen und cifischen Gewichte des Grossbetriebes bei Gewinnung der Oele. Nach ussermann wird dabei in folgende Fractionen getrennt: Petroleumher oder Cymogen (Siedepunkt 40 bis 70°, specif. Gew. 0,64 bis 5), Gasolin, auch Neolin, Rhigolen, Canadol genannt (Siedekt 65 bis 90°, specif. Gew. 0,67), Petroleumbenzin, meist mit zin, auch Benzolin bezeichnet (Siedepunkt 90 bis 110°, specif. . 0,69 bis 0,71), Putzöl oder Terpentinölsurrogat (der Destillarückstand, beginnt mit 120° zu sieden, specif. Gew. 0,75). In sien gewinnt man meist nur Petroleumäther oder Keroselen depunkt 42°, specif. Gew. 0,640 bis 0,650) und Petroleumsprit depunkt 120°, specif. Gew. 0,700 bis 0,745). Bei auszuführenden ben ist jedoch zu berücksichtigen, dass in jeder Einzelfraction immer noch bemerkenswerthe Mengen leichter und schwerer siedender le enthalten sind, dass also die Oele innerhalb weiterer Temperatursen sieden, als den Temperaturen entspricht, bei welchen sie aufgen wurden.

Unterscheidung von Petroleumbenzin von Steinlentheerbenzin resp. *der leichten Oele aus Rohnaphta von leichten Steinkohlentheerölen.*

Dazu dienen nebst dem Geruch die folgenden Unterscheidungsmale: 1. Siedepunkt. Das Petroleumbenzin beginnt bei 54 bis , das Steinkohlenbenzin bei 80° zu sieden. 2. Das specifische wicht des Petroleumbenzins schwankt bei 15° zwischen 0,69 bis , das des Steinkohlenbenzins zwischen 0,865 bis 0,880. 3. Asphalt, lentheerpech, auch Carbolsäure sind in Petroleumbenzin slich, in Steinkohlenbenzin leicht löslich. 4. Jod löst sich in erem mit himbeerrother, in letzterem mit purpurrother Farbe, ähnlich r Chamäleonlösung. 5. Absoluter Alkohol löst nur die Hälfte, thylalkohol (specif. Gew. = 0,828) nur $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Volums Petroleumbenzin, während Steinkohlenbenzin sich in allen Verhältsen mit absolutem Alkohol, zu gleichen Theilen mit Methylalkohol mischt. 6. 4 Vol. Salpetersäure (specif. Gew. 1,45), mit Petroleumzin erwärmt, färben sich braun, das Oel jedoch wird nur wenig angriffen und bildet eine obere Schicht, während das Steinkohlenbenzin r gleichen Umständen unter starker Erwärmung und Bildung einer kelbraunen Farbe sich mit der Salpetersäure völlig mischt. Nur ein il des gebildeten Productes (Nitrobenzol) kann sich als besondere icht oben abscheiden (Alfred Allen).

Rückstände, welche nach der Destillation des Brennöls terbleiben. Dieselben werden in besonderen kleineren Blasen einer eren Destillation unterworfen, wobei manchmal noch ein schweres chtöl (Brennöl II. Qual., Solaröl) als erste Fraction aufgefangen, dann r, je nach Qualität der Rückstände, auf Gasöl, Schmieröl, manchmal

unter Gewinnung von Paraffin als Nebenproduct weiter destillirt wird. Diese Destillation ist eine fractionirte, oftmals unter Anwendung von Separationskühlung, und wird lediglich nach dem specifischen Gewicht, der Dickflüssigkeit und dem Gehalt der Destillate an Paraffin geleitet. Die Methoden der Prüfung sind dieselben, wie sie schon weiter oben beschrieben sind (specif. Gew. S. 274, Paraffingehalt S. 270) oder sie erfolgt in Rücksicht auf die Verwendung der Producte zu Schmierölen, wobei dann die unter Capitel „Schmiermittel“ beschriebenen Methoden zur Anwendung kommen.

4) Schmiermittel.

Uebersicht. Die Schmiermittel haben bekanntlich den Zweck, die Reibung oder den Widerstand, welchen zwei gegen einander gepresste Körper bei der gleitenden, drehenden oder wälzenden Bewegung des einen über den anderen derselben entgegensetzen, zu vermindern. Haupterfordernisse eines Schmiermittels sind, dass es 1) die Reibung möglichst vermindert, dass es 2) diese Eigenschaft dauernd besitzt, d. h. dass es beim Gebrauch, beim längeren Liegen an der Luft etc. seine Schmierfähigkeit nicht einbüsst, dass es 3) keine chemische Wirkung auf die reibenden Körper ausübt, vielmehr sich denselben gegenüber vollständig neutral verhält, und dass es 4) eine gewisse Consistenz, eine gewisse Zähigkeit (Viscosität) besitzt, damit es bei sehr schneller Bewegung nicht herausgeschleudert oder bei sehr starkem Druck der Flächen auf einander nicht herausgepresst wird. Den eben erwähnten Anforderungen entsprechend ist die Untersuchung vorzunehmen. Ausserdem prüft man, um die Abstammung bezw. die Identität der Schmieröle nachzuweisen, auf äusseres Aussehen, specifisches Gewicht und Verhalten bei der Destillation, der Feuersicherheit wegen auf Entzündungs- und Entflammungspunkt, sowie endlich auf Reinheit (Gehalt an Harz, Harzöl, Säuren, Fetten etc.).

Farbe, Transparenz, Geruch, Fluorescenz. Dass Farbe und Transparenz bis zu einem gewissen Grade einen Maassstab für die Reinheit abgeben, ist im Hinblick darauf, dass die Rückstände selbst dunkel braunschwarz und auch noch die Destillate daraus dunkel gefärbt sind, selbstverständlich. Dasselbe gilt hinsichtlich des Geruchs. Ein destillirtes Mineralschmieröl wird, wenn es bei der Destillation in richtiger Weise von den leichtsiedenden Theilen getrennt worden ist, immer nahezu geruchlos sein. Der Rest von übelriechenden, insbesondere schwefelhaltigen Beimischungen wird ausserdem durch die chemische Reinigung noch entfernt. Fluorescenz endlich zeigen hauptsächlich die destillirten Oele und insofern lässt sich aus der Fluorescenz ein Schluss darauf ziehen, ob ein Mineralöl destillirt ist oder nicht.

Specifisches Gewicht. Dasselbe wird mittelst einer Beaumé-
[s]pindel oder mittelst eines gewöhnlichen Aräometers (Densimeter) bestimmt.
[Häu]fig werden in letzterem Falle, statt der auf Wasser als Einheit bezo-
[gene]n Zahlen, bloss die Decimalen angegeben. Z. B. statt 0,895 bloss 895.
Man wähle Spindeln, deren Scalen nur von 0,700 bis 0,800, von
[0,80]0 bis 0,900 und von 0,900 bis 1,000 gehen, weil sonst die Ablesun-
[gen] nicht hinreichend genau ausfallen (geprüfte Oelspindeln dieser Art
[liefe]rt Ferd. Dehne in Halle a. d. S.). Für ganz genaue Bestimmungen
[mus]s man sich des Pycnometers oder einer hydrostatischen Wage
[(am] besten sind die von Westphal in Celle) bedienen.

Kältebeständigkeit. Bei Oelen, die in den Schmierbüchsen,
[über]haupt unmittelbar, bevor sie auf die Achse gelangen, der freien Luft,
[beso]nders zur Winterszeit, ausgesetzt sind, ist es von Wichtigkeit, dass
[sie d]urch Abkühlung nicht so dick oder gar fest werden, dass sie in den
[Schmi]ercanälen, Dochten etc. stecken bleiben, und es ist deshalb noth-
[wen]dig, in gewissen Fällen, z. B. bei Verwendung des Oeles für Eisen-
[bahn]wagenachsen, für im Freien arbeitende Maschinen etc., das Verhalten
[des] Oeles beim Abkühlen kennen zu lernen. Dabei genügt es nicht,
[das] Oel zum Erstarren zu bringen und dann den Schmelzpunkt des er-
[starr]ten Oeles festzustellen, man muss vielmehr das Verhalten des Oeles
[wäh]rend seiner Abkühlung, den Uebergang in das Dickwerden und Er-
[star]ren, beobachten, um ein richtiges Urtheil über seine Brauchbarkeit
[zu] gewinnen. Man bedient sich hierzu eines gewöhnlichen Reagens-
[glas]es, in welches man das Oel 5 bis 8 cm hoch einfüllt, und das man
[da]nn in eine Kältemischung einstellt, um mittelst eines mit losem
[Kor]k eingesetzten Thermometers das Dickwerden (Schmalz-, Butter-,
[Tal]g-Consistenz) und das völlige Erstarren zu beobachten.

Die amerikanischen Schmieröle werden meist schon bei 0° oder
[wen]ig unter 0° fest, während die Baku-Oele bis auf — 10°, ja sogar bis
[— 2]0° und darunter abgekühlt werden müssen, um völlig zu erstarren.

Es ist des Weiteren von Wichtigkeit, zu wissen, ob ein Schmieröl
[etwa] solche flüchtige Bestandtheile enthält, die auf der Achse ver-
[dun]sten oder gar zu Feuersgefahr Veranlassung geben. Um sie in dieser
[Hi]nsicht zu prüfen, wird ihr Entflammungspunkt und ihr Entzündungs-
[pun]kt ermittelt.

Entflammungspunkt. Man ermittelt denselben nach gleichem
[Prin]cip wie denjenigen des Petroleums, nur bedient man sich, da es
[nich]t in gleichem Grade auf Genauigkeit ankommt, einer viel einfacheren
[Ei]nrichtung. Das Oel wird in einen Porcellantiegel von 50 bis 60 mm
[obe]rer Weite bis 7 mm unter den Rand des Tiegels eingegossen und
[lang]sam entweder direct über ganz kleiner Flamme oder auf dem Sand-
[bade] erwärmt. Auf einem Thermometer, dessen Kugel ganz in das Oel
[ta]uchen und möglichst in der Mitte stehen muss, beobachtet man die
[Tem]peratur. Sobald man Dampfbildung zu beobachten glaubt, nähert
[man] der Oberfläche des Oeles ein kleines etwa gerstenkorngrosses Gas-

mski und Morawski[1]) bedienen sich zum Nachweis des in Mineralölen der leichteren Löslichkeit des ersteren in Aceton. einem Messcylinder schüttelt man 50 ccm des Oeles mit 25 ccm wiederholt gut durch, lässt absitzen, hebt, falls nicht das ich gelöst hat, 10 ccm der Acetonschicht ab, verdunstet dieselbe gt das rückbleibende Oel, dessen specifisches Gewicht auch noch ermittelt wird, dass man es in Wasser suspendirt und so lange zusetzt, bis die Oeltropfen in der Flüssigkeit gerade schwebend bleiben. Das specifische Gewicht des so erhaltenen wässerigen wird nach gewöhnlicher Methode ermittelt und ist gleich dem des Oeles. Endlich wird noch diejenige Menge Harzöl bestimmt, zugesetzt werden muss, damit sich das Oel gerade in seinem Volumen Aceton auflöst. Man tropft bei stets gleicher mittlerer temperatur allmälig unter Schütteln so viel Harzöl zu dem Geon 1 Vol. Oel und $^1/_2$ Vol. Aceton, bis gerade Lösung eintritt; ıält man die genaue nothwendige Menge Harzöl erst durch dreimalige Wiederholung der Probe. Eintretende Bildung eines haltchaumes lässt diese Grenze leichter erkennen. In der folgenden sind die bei vergleichenden Versuchen mit Mischungen von ölen verschiedenen Ursprungs mit doppelt raffinirtem Harzöl ew. 0,990) erhaltenen Resultate zusammengestellt:

	Harzölgehalt Proc.	Spec. Gew. des Gemisches	10 ccm der Aceton-Schicht hinterlassen g Oel	Spec. Gew. des in Aceton gelösten Oeles
asisches gosin- ndelöl	0	0,886	0,914	0,933
	10	0,896	1,458	0,953
	20	0,905	1,893	0,960
	30	0,915	2,406	0,969
	40	0,925	3,048	0,961
	50	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. Aceton		
asisches gosin- nderöl	0	0,905	0,782	0,979
	10	0,913	1,265	0,954
	20	0,921	1,625	—
	30	0,929	2,445	0,983
	40	0,937	2,685	—
	53	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. Aceton		
rikan. a-Pale Dil	0	0,907	1,92	0,973
	10	0,914	2,176	0,990
	20	0,922	2,57	0,985
	30	0,930	2,526	0,997
	35	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. Aceton.		

---

[1]) ingl. polyt. Journ. 258, 82.

	Harzölgehalt Proc.	Spec. Gew. des Gemisches	10 ccm der Aceton-Schicht hinterlassen g Oel	Spec. Ge[w.] Aceton g Oel
Galizisches Mineralöl	0	0,908	1,856	0,9
	10	0,916	2,248	0,9
	20	0,925	2,74	0,9
	30	0,930	3,26	0,9
	35	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. A		

Uebersteigt also der Harzölgehalt bei kaukasischem Minera 50 Proc., bei amerikanischem und galizischem ca. 35 Proc., so fin ständige Lösung des Oeles in $^1/_2$ Vol. Aceton statt. Ist Har ständig abwesend, was mittelst des Polarisationsapparates nach ist, so kann mittelst der Acetonmethode auch eine annähernde mung der Abstammung des Mineralöls gemacht werden, da kau (auch wallachische) Oele ca. 50 Volumen, amerikanische und g ca. 35 Vol. Aceton zu ihrer vollständigen Lösung gebrauchen. die Menge des in 10 ccm der Acetonschicht gelösten Oeles bei schen Oelen näher an 1, bei russischen näher an 2 g.

Aus der Menge des bis zur vollständigen Lösung nothw Harzöles lässt sich endlich auch noch unter Zuhülfenahme der tion annähernd berechnen, welchen Ursprungs das in der M enthaltene Mineralöl ist. Ergiebt z. B. die Polarisation: 17,2 Proc die Acetonprobe: 2,175 g gelöstes Oel (in 10 ccm der Acetonschi spec. Gew. 0,956, nothwendiger Zusatz von Harzöl bis zur volls Lösung in $^1/_2$ Vol. Aceton = 25 Proc., so war die bei volls Lösung vorhandene Gesammtmenge an Harzöl: (25 + 17,2) oder 4 woraus zu schliessen, dass wenigstens der Hauptheil des Mi kaukasischen (oder wallachischen) Ursprungs sein muss. Wär kanisches Mineralöl beigemischt, so hätte man bei 17,5 Proc. gehalt höchstens weitere 17,5 Proc. Harzöl bis zur vollständigen (im Ganzen also 35 Proc.) zusetzen dürfen. In Rücksicht auf schiedene Drehungsvermögen der Harzöle verschiedenen Urspru verschiedenen Grades der Reinigung dürfte jedoch letztere Bes nur eine sehr unsichere sein. Denn berechnet man z. B. au einer Polarisation von 10° statt 17,5 Proc. 20 Proc. Harzölgeha aber wie früher weitere 25 Proc. Harzöl zur vollständigen Lös setzen, so ergiebt sich im Ganzen 45 Proc. Harzölzusatz, eine Z dem kaukasischen Oel näher steht als dem amerikanischen.

Unterscheidung mineralischer Schmieröle verschi Abstammung. Diese ist überhaupt meist sehr schwierig, m unmöglich. Für amerikanisches und kaukasisches Mi mögen die folgenden Unterscheidungsmerkmale erwähnt sein: amerikanischen scheiden beim Abkühlen auf 0° oder wenig Paraffin aus und werden fest; die kaukasischen geben keine

eidungen, nehmen unter 0° nur allmälig Schmalz-, dann Butter-, t Talgconsistenz an. Viele derselben sind noch bei — 20° schmalzgartig. 2) Falls die sub 1) angegebene Probe unsicher sein sollte, man sich in vielen Fällen dadurch helfen, dass man 100 ccm abrt und in Fractionen von 20 zu 20 ccm auffängt. Amerikanisches rd beim Abkühlen einzelner dieser Fractionen in den meisten Paraffinausscheidungen erkennen lassen; das kaukasische nicht. ch wie amerikanisches verhält sich galizisches Oel und aus Pechelr Springquellenöl gewonnenes Schmieröl, sowie die Oele der schottiSchiefer- und der sächsischen Schweelkohle, während die Oelheimer nd diejenigen aus Pechelbronner Grubenöl mehr mit dem kaukaı übereinstimmen. 3) Das specifische Gewicht gleichsiedender nen ist beim kaukasischen Oel erheblich höher als beim amerihen. Ref. fand z. B. bei Prüfung einzelner Fractionen, welche der ıeit wegen aus Rohölen herausdestillirt worden waren, die folgenecifischen Gewichte:

	Fraction	
	240 bis 260°	290 bis 310°
Pennsylvanien	0,8120	0,8325
Elsass (Pechelbronn) . . .	0,8155	0,8320
Kaukasus (Baku)	0,8445	0,8640
Oelheim	0,8420	0,8655

a mindestens die letztere Fraction, oft aber auch noch die von s 260° in den käuflichen Maschinenölen enthalten ist, also daraus Destillation ausgeschieden werden kann, dürfte in vielen Fällen ecifische Gewicht derselben eine genügend sichere Antwort geben. ings lassen sich dadurch kaukasische Oele nicht von Oelheimer merikanische nicht von Elsässer Springquellen-Mineralölen unteren, wohl aber, was in praxi viel wichtiger ist, amerikanische von ischen. Um ein ausreichendes Quantum der betreffenden Fractionen ıalten, müssen 300 bis 500 ccm Oel der Destillation unterworfen ı und auch dann kann das specifische Gewicht nicht mit der Spindel, n nur mit der hydrostatischen Wage oder mittelst Pycnometer mt werden. Zum Spindeln müsste noch mehr destillirt werden. h die Lichtbrechung kann zur Unterscheidung der schweren ılöle verschiedenen Ursprungs benutzt werden, wie die folgenden vom ıittelst eines Abbe'schen Refractometers festgestellten Brechungseinzelner Fractionen ergeben:

	Brechungsindex	
	Fraction 240 bis 260°	Fraction 290 bis 310°
Pennsylvanien	1,459	1,468
Elsass (Pechelbronn) . . .	1,459	1,467
Kaukasus	1,472	1,484
Oelheim	1,473	1,485

Da man für letztere Probe nur einige Tropfen der betr Oelfraction nothwendig hat, ist sie insofern bequemer, als man kleines Quantum Oel zu destilliren braucht.

Die Unterscheidung durch **Jodabsorption** und das Ver gegen **Salpetersäure** hat sich als unzuverlässig erwiesen.

Prüfung auf Säuregehalt. **Qualitativ** prüft man a am einfachsten durch Eingeben einiger Tropfen des Oeles in klei tiefungen (Näpfchen) einer Messing- oder Kupferplatte und Er der letzteren während einiger Stunden auf 60°. Ist das Oel s zeigt sich ein grüner Schimmer, der namentlich am Oelrande wird. Erhitzt man ein Oel längere Zeit auf die beschriebene W kann man an dem Grade der immer stärker werdenden Grünfärb Tendenz des Oeles zur Säuerung erkennen.

Zur **quantitativen** Bestimmung des Säuregehaltes löst mar Oel in so viel einer Mischung von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. auf, dass die Flüssigkeit hinreichend entfärbt ist, um die Röth als Indicator zugesetzten Phenolphtaleins erkennen zu lassen. wird mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge bis zur eintretenden l der zugesetzten Phenolphtaleinlösung titrirt. Die verbrauchten centimeter Kalilauge entsprechen direct den **Burstyn**'schen Säur (Cubikcentimeter Normalalkali auf 100 ccm Oel). Die Aether-. Mischung muss vor Vermischung mit dem Oel mit so viel der K versetzt werden, dass zugesetztes Phenolphtalein gerade schwache l bewirkt, welche letztere jedoch bei Zusatz des Oeles auch bei mini Säuregehalt wieder verschwindet. Ist das Oel so dunkel gefärbt, d den Eintritt der Rothfärbung beim Titriren mit Kalilauge nicht e kann, so schüttelt man 10 ccm des Oeles mit 100 ccm einer M gleicher Theile Wasser und Alkohol aus, hebt von der alk wässerigen Schicht 50 ccm heraus und bestimmt darin den Säu in oben beschriebener Weise. Die gefundenen Cubikcentimeter si nur noch mit 2 zu multipliciren.

Durch Ausschütteln der Oele mit wässerigem Weingeist (1 : man auch die in denselben von der Raffination oftmals zurückge **Schwefelsäure** bestimmen. Man fällt aus einem Theil der alk wässerigen Schicht nach Verjagen des Weingeistes und Ansäu Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbaryum aus und wägt als s sauren Baryt.

Prüfung auf Kreosot, Carbolsäure und verwandt stanzen. Diese geschieht nach den im Capitel „Paraffin und kohlentheeröle" beschriebenen Methoden (S. 250). **Brenken** führt bei Schmierölen die **Reaction mit Natronlauge** in folgender W In ein graduirtes Reagirröhrchen fällt man circa 5 ccm Natronla 1.4 spec. Gew., giebt 10 ccm Oel hinzu, schüttelt stark, setzt da chen in ein Wasserbad und erhitzt. Nach einigen Minuten, je aber beim Sieden des Wassers, muss die ganze Menge der zug

nlauge sich klar wieder abscheiden. Die heisse Flüssigkeit wird ein zweites Mal geschüttelt und im Wasserbade wieder ruhig stehen sen, worauf sich die Natronlauge wie das erste Mal klar und ohne nverminderung abscheiden muss. Die Reaction gelingt nur gut, n das Proberöhrchen mit keiner Spur von fettiger Substanz behaftet Findet man hierbei Kreosot, Carbolsäure oder verwandte Substan-, so sind dieselben entweder in Folge nicht genügender Reinigung beigemischt, oder aber absichtlich, manchmal in Form ungelaugter röle, zugesetzt.

Die Anwesenheit von schweren Steinkohlentheerölen in ralölen lässt sich nach Brenken beim Vermischen gleicher Volumina und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 daran erkennen, dass bei r Anwesenheit eine sehr starke Reaction und Erwärmung eintritt.

Gehalt an fetten Oelen und Fetten. Ein solcher wird am chsten mittelst der ausgezeichneten Lux'schen Reaction [1]), Erwär-g des Oeles mit etwas Natronhydrat oder Natriummetall, erkannt. Zur weisung grösserer Mengen (über 10 Proc.) Fettöl fügt man zu ca. 5 ccm n einem Reagensgläschen befindlichen Oeles ein Stückchen Natron-t und erhitzt direct über der Flamme ca. 1 bis 2 Minuten lang Sieden. Bei Anwesenheit von Fettöl tritt schon bei schwachem lten Erstarren des Ganzen ein. Um ganz geringe Mengen Fettöl uweisen, erwärmt man 2 bis 3 ccm des in einem Reagensgläschen dlichen Oeles mit etwas blankem Natriummetall mittelst Paraffin-s 15 Minuten lang auf 200 bis 210°. Enthält das Mineralöl auch 2 Proc. Fettöl, so erstarrt es nach dem Erkalten der Probe zu einer r oder weniger steifen Gallerte; jedenfalls kann man das Reagens-umkehren, ohne dass etwas abfliesst. In manchen Oelen lässt sich bis ½ Proc. fettes Oel nach der Methode von Fr. Lux nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung von Fett und fetten Oelen Mineralöl werden je nach Ausfall der qualitativen Probe 5 oder 10 g Oeles mit 50 bezw. 100 ccm alkoholischer Normalalkalilauge circa Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Unter derholtem Schütteln bildet sich eine milchige Flüssigkeit, die man Phenolphtalein roth färbt, um darin das noch vorhandene freie ali mit Normalsäure zurückzutitriren.

Will man auch das Mineralöl direct bestimmen, so verfährt man besten nach Thomson. Das Oelgemisch wird mit Natronlauge ge-t, die gekochte Masse zum Abstumpfen des freien Natrons mit peltkohlensaurem Natron versetzt, dann mit Sand gemischt und am kflusskühler erhitzt. Das restirende Mineralöl extrahirt man nun ganz leichtem Petroleumäther, filtrirt ab und erhält dann aus dem rat nach Abdestilliren des Petroleumäthers das Mineralöl als Rück-nd, welcher gewogen wird. Die Differenz ergiebt auch das Fettöl.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 357.

Zähflüssigkeit (Viscosität). Die Zähflüssigkeit der Schmie ist für ihr Verhalten auf der Achse von grösster Bedeutung. Schmieröl muss so zähflüssig sein, dass es die directe Berührung reibenden Theile verhindert, also beispielsweise zwischen Lager Achse sich immer in dünner Schicht erhält. Ist es zu dünnflüssig wird es herausgequetscht und die reibenden Theile berühren sich, is zu dickflüssig, so kann es die Reibung unnöthig vermehren. Hier folgt, dass schwere Maschinen ein anderes, ein dickeres Oel gebrau als leichte. Doch ist dabei auch noch die Temperatur, auf welche Schmieröl sich erwärmt, von Einfluss. Je wärmer eine Achse läuft stärker das Oel im Cylinder einer Dampfmaschine erhitzt wird, d dickflüssiger bei gewöhnlicher Temperatur muss es sein, denn entsprech der Erwärmung wird jedes Oel dünnflüssiger. Es ist deshalb grösster Wichtigkeit, den Grad der Dickflüssigkeit eines Oeles, sei Viscositätsgrad, festzustellen. Auch für den Fall, dass man ein bis bewährtes Schmieröl durch ein anderes, vielleicht billigeres, erset will, ist es in erster Reihe angezeigt, die Viscosität zu vergleichen, d Oele, welche gleiche Viscosität besitzen, werden auch hinsichtlich i Schmierfähigkeit gleich oder doch ganz ähnlich sich verhalten.

Zur Bestimmung der Viscosität nimmt man meistens die Ausfl geschwindigkeit zu Hülfe, d. h. man ermittelt die erstere mit Hülfe letzteren unter der Voraussetzung, dass ein Oel um so langsamer einem Röhrchen ausfliesst, je zähflüssiger es ist.

Will man die Reibungsconstante, d. h. die Zähigkeit (z) eines O unabhängig von Form und Grösse des betreffenden Apparates mit Ausfluss aus einer Capillarröhre ermitteln, so hat man nach Poisseu zu setzen:

$$z = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p}{8 \cdot v \cdot l \cdot},$$

wobei r = Radius, l = Länge der Ausflussröhre, p = Unterschied Druckes am Anfang und am Ende des Capillarröhrchens, v = Flüssigk menge bedeutet.

So sehr es zu wünschen wäre, dem Vergleich der Zähflüssig verschiedener Schmieröle solche absolute Viscositätswerthe zu Gru legen zu können, so wenig empfiehlt sich dies für gewöhnliche prakti Zwecke in Rücksicht auf die Schwierigkeit und Umständlichkeit e solchen Bestimmung, und man bringt deshalb zur Beurtheilung der Z flüssigkeit verschiedener Oelsorten fast ausschliesslich nur die Ausl zeiten aus Apparaten mit gegebenen, jedoch immerhin zufällig gewähl Dimensionen mit einander in Vergleich.

Da die Zähflüssigkeit der Oele mit steigender Temperatur in verschiedenem Grade abnimmt, bei Mineralölen beispielsweise immer mehr als bei Pflanzenölen, so genügt es zur vollständigen Beurtheil ines Oeles nicht, die Viscosität bei gewöhnlicher Temperatur

tteln, sie muss vielmehr bis zu denjenigen Wärmegraden festgestellt en, welche für den speciellen Gebrauch in Betracht kommen.

In den meisten Fällen dürfte es genügen, da, wo sich ein Oel von mmtem Flüssigkeitsgrad bewährt hat, immer wieder ein solches Oel rwenden, dessen Flüssigkeit mit dem alten bei verschiedenen Tem-;uren nach Möglichkeit übereinstimmt.

Die Zahl der bis jetzt construirten, meist Viscosimeter genannten rate, um mittelst der Ausflussgeschwindigkeit die Zähflüssigkeit osität) der Oele zu ermitteln, ist schon eine sehr grosse. Die be-teren sind die von Vogel, Coleman, Albrecht, Fischer, chauer, Schmid, Mason, Lamansky, Lepenau, Engler u. A.

Fig. 116.



Bei solchen Apparaten darf die Ausflussöffnung weder ein Loch in unendlich dünner Scheidewand (Mason'scher Apparat) sein, noch auch darf der Ausfluss aus einer Capillarröhre erfolgen, weil im ersteren Falle die Zähigkeit sich in der Ausflussgeschwindigkeit zu wenig markirt, im letzteren Falle aber dicke Oele in der Capillarröhre stecken bleiben oder doch allzu langsam auslaufen. Ferner ist es unbedingt erforderlich, dass sowohl die Dimensionen des Auslaufröhrchens als auch diejenigen des Oelbehälters bis zu den Einfüllmarken ganz genau normirt sind. Endlich erscheint es geboten, dem Oelbehälter eine möglichst flache Gestalt zu geben, um den hydrostatischen Druck nach Möglichkeit auszuschliessen. Apparate, welche den letzteren Zweck vollständig zu erreichen trachten und deren Oelbehälter sammt ıss nach dem Princip der Mariotte'schen Flasche construirt sind, len zwar auch schon beschrieben, doch entspricht keiner derselben im Uebrigen an ihn zu stellenden Anforderungen der Bequemlichkeit Sicherheit des Arbeitens.

Zur Schaffung einer Einheit bezieht man die Ausflusszeiten der auf die Ausflusszeit desselben Volumens Wasser oder aber Rüböl Einheit. Letztere Einheit liefert für Schmieröle bessere Vergleichs-he, erstere ist exacter.

F. Fischer's Viscosimeter[1]) schliesst sich seinem Princip nach ie Apparate von Vogel, Coleman u. A. an; doch hat Fischer

[1]) Dingl. polyt. Journ. 236, 495.

zum ersten Male den Oelbehälter so gestellt, dass auch die Ausl
in dem Bade zur Erwärmung des Oeles steht, was wesentlich
anderenfalls das Oel während des Durchlaufes durch die Spit
unerheblich abgekühlt wird. In Fig. 116 (a. v. S.) ist der
abgebildet (1/3 natürl. Grösse). Kupfercylinder *A* dient zur A
des Oeles, *BB* zur Aufnahme des zur Erwärmung dienenden kal
warmen Wassers. Das Ausflussrohr *a* besteht aus einem 1,2 mm
und 5 mm langen Platinröhrchen, welches von einem dickeren
rohr eingeschlossen ist; oben und unten ist es conisch erwei
kann mittelst des kleinen Kegels *b* und des Stieles *c* geschlossen
Die Führung des Stieles ist durch drei Arme *d* am Gefäss *A*, d
gleiche Weise durch Arme *e* am Gefäss *BB* befestigt. Zur Au
der Probe füllt man *A* bis zu einer Marke mit 65 ccm Oel,

Fig. 117.



mit Wasser und erwärmt dies so lange,
Oel unter Umrühren mit dem Thermomet
die gewünschte Temperatur angenomm
Man stellt ein enghalsiges Fläschchen vo
Inhalt unter, hebt den Kegel und besti
Zeit, innerhalb welcher 50 ccm Oel ausla

Die Einrichtung des Lamansky'sch
rates[1]) ergiebt sich aus Fig. 117. *A*
Messingcylinder zur Aufnahme des Vers
B der Mantel zur Aufnahme von Wass
ches durch aus *C* eingeleiteten Dampf
Versuchstemperatur zu bringen ist.
ausfluss erfolgt durch das 1 mm weite
ist nicht angegeben) Röhrchen *a*, dess
schluss mittelst Schiebers *b* zu bewerk
ist. Es wird hier die Zeit bestimmt,
100 ccm Oel zum Auslauf in ein unterg
Fläschchen mit entsprechender Marke gebrauchen. Die gefund
zahl bezieht man auf diejenige für 100 ccm Wasser als Einheit.
engen Ausflussröhre dürften viele dicke Mineralöle allzu langsa
gar nicht mehr ausfliessen.

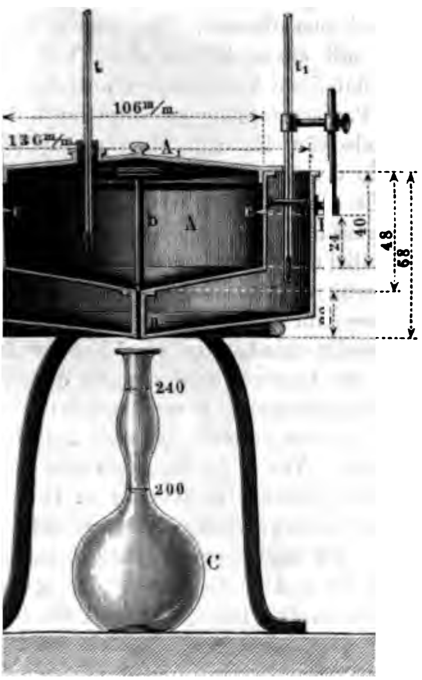
Engler's Viscosimeter unterscheidet sich von den vo
beschriebenen Apparaten dadurch, dass der Oelbehälter zu mö
Reduction des hydrostatischen Druckes (als einer Fehlerquelle)
baut ist. Auch sind seine Dimensionen durchweg genau fixirt
die Ausflussspitze so weit gewählt, dass auch noch sehr dicke O
allzu lange Versuchsdauer beanspruchen, ohne dass aber der A
dünner Oele zu gering wäre. Der Apparat ist in Fig. 118 ab
Das Gefäss zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles besteht in einer
mittelst Deckel A_1 zu verschliessenden Kapsel *A* aus Messingble

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 248, 31.

Dimensionen auf beigefügter Skizze angegeben sind. An den erlaufenden Boden schliesst sich das 20 mm lange, in einer ı möglichst genau 3 mm durchbohrte Ausflussröhrchen *a*, welenaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke s Messing angefertigt ist; dasselbe kann vermittelst des unten conisch zugespitzten Ventilstiftes *b* verschlossen und geöffnet Vier Niveaumarken *cc* sind in gleicher Höhe über dem Boden lters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der und zur Beurtheilung richtiger horizontaler Aufstellung der

Fig. 118.



Kapsel. Bis zu den Niveaumarken muss der Apparat 240 ccm fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Dimensionen der Fall ist. Thermometer *t* dient zum Ablesen der Temperatur des Versuchsöls. Kapsel *A* ist von einem oben offenen Mantel aus Messingblech *BB* umgeben, welcher zur Aufnahme eines schweren Mineralöls behufs Erhitzung des Inhalts von *A* bis auf Temperaturen von 100 bis 150° dient. Damit die Oele während des Auslaufs sich nicht zu sehr abkühlen, muss dieser Mantel das ganze Auslaufrohr *a* umhüllen; t_1 ist das Thermometer m Mantel befindliche Flüssigkeit. Ein Dreifuss dient als Träger zen. Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufröhrchen ein ›en *C* aufgestellt; derselbe zeigt an seinem Halse zwei Marken, bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals und r Auslaufstrahl nicht zu lang werde, was die Genauigkeit des beeinträchtigen würde, ist eine Ausbauchung angeblasen.

mit diesem Apparate zu arbeiten, muss zunächst die Zeit werden, welche aus demselben auslaufendes Wasser von 20° ıt, um den untergestellten Messkolben gerade bis zur unteren u füllen. Die Zähflüssigkeit der verschiedenen Oele bei ver-

rde. Die dabei erhaltene Zahl (beispielsweise 270 Secunden) ch die Auslaufszahl für Wasser von 20° C. im selben Apparate ise 52 Secunden) giebt die sogenannte specifische Viscosität scositätsgrad (hier also $\frac{270}{52} = 5{,}2$). Oele, welche suspendirte Wasser enthalten, müssen vor ihrer Prüfung durch ein trockenes t werden.

erständlich kann für die Prüfung mit vorstehendem Apparat gut Rüböl als Einheit anstatt des Wassers benutzt werden.

Fig. 119.



Fig. 120.



estattet einen besseren Vergleich des Flüssigkeitsgrades für ber bei der nicht ganz gleichmässigen Beschaffenheit ver- Rüböle nicht ganz so exact [1]).

penau's „Leptometer" (D. R.-P. Nr. 23662) ist in Fig. 119 ach Schädler) abgebildet. Dieser Apparat gestattet einen en Vergleich der Viscosität des zu untersuchenden Oeles mit m beliebigen Normalöl, gewöhnlich Rüböl, unter ganz den- ingungen, indem zwei Oelbehälter in gemeinsamem Bade ver-

---

Apparat ist zu beziehen von C. Desaga, Universitätsmechaniker g.

einigt sind, von welchen der eine mit dem Normalöl, der ander
dem zu prüfenden Oele angefüllt ist. Der Ablauf erfolgt gleich
durch gleichgeformte Auslaufspitzen. *A* ist das Bad, in welche
beiden Oelbehälter *BB* so aufgestellt sind, dass sie sowohl seitlic
unten und von der Mitte her von der Flüssigkeit des Bades um
sind. Zu diesem Behufe ist die mittlere Abtheilung zwischen *B* u
oben und unten offen, so dass die Flüssigkeit darin von *A* aus circ
kann. Die beiden Oelbehälter *BB* stehen unten durch Röhren mi
Hahnkörpern *cc* in Verbindung, von wo aus das Oel durch Dreiweg
in einen nach vorn conisch erweiterten Rohransatz geht, in welc
nach Consistenz des Oeles Auslaufspitzen *dd* von verschiedener
eingesetzt sind. *tt* sind Thermometer, deren Kugeln in dem Hahnkö
in das dort passirende Oel tauchen, *f* sind Steigröhren zur Entfe
von Luftblasen. Endlich kann durch *g* der Oelinhalt aus *BB*
abgelassen werden und ist es durch Verstellung des Dreiweghahns s
möglich, das Oel von *B* aus durch *d* oder durch *g* ablaufen zu
oder endlich *B* ganz abzuschliessen.

Bei auszuführenden Versuchen füllt man *A* mit einer Flüss
zum Erwärmen eines der Gefässe *B* mit dem Normalöl, das ander
dem zu prüfenden Oel, erhitzt auf die gewünschte Temperatur und
alsdann beide Oele gleichzeitig aus den Spitzen *dd* auslaufen.
Volumen oder Gewichte der ausgelaufenen Oele ergeben dann sofo
relative Viscosität des Probeöls im Verhältniss zu dem Normalöl[1])

Der Apparat giebt ohne Zweifel für gewöhnliche Temperat
brauchbares Bild von der Verschiedenartigkeit der Oele, zeigt ab
Missstand, dass die Auslaufspitzen selbst nicht im Wärmebade s
so dass sich die Oele in denselben je nach umgebenden Lufttemper
auf verschiedene Grade abkühlen müssen. Auch dürfte es schwierig
die verschiedenen Ablaufspitzen von völlig gleichen inneren Dimen
herzustellen. Zum Mindesten sollten diese Röhrchen, wie an der ne
Construction, nicht gebogen sein; denn eine sichere Controle der D
sionen, genügender Reinigung etc. ist dabei unmöglich.

Verschiedene in neuerer Zeit construirte Viscositätsmesser be
auf anderen Principien, als Bestimmung der Ausflussgeschwindigkei
als originell in dieser Beziehung kann der Apparat von J. Chr.
bezeichnet werden. Derselbe besteht in einer Glasröhre, die beid
durch eingeschliffene Glasstopfen zu verschliessen ist. Um Weniges
diesen Glasstopfen ist beiderseits eine Marke angebracht, so dass,
man das einerseits verstopfte Glasrohr in senkrechter Stellung mi
zu prüfenden Oele füllt, dann den zweiten Glasstopfen aufsetzt, zw
diesem und der Marke immer eine Luftblase von bestimmter
bleibt. Dreht man dann die Röhre um 180°, so dass der vorher
Stopfen mit Luftblase nach unten zu stehen kommt, so kann ma

---

1) Der Apparat ist von W. Pensky, Berlin, Wilhelmstr. 122, zu be

r Zeit, welche die Luftblase zum Aufstieg braucht, die Viscosität ssen. Je dickflüssiger das Oel, desto langsamer steigt die Blase. Bei n Stahl'schen Apparate (D. R.-P. 34163) ist die Glasröhre in ihrer ngenmitte so mit einer Welle verbunden, dass sie durch Drehung der steren leicht um 180° gedreht werden kann. — In dem Laboratorium s Referenten wurden durch Herrn Herbst schon vor Jahren Versuche icher Art, der Bestimmung der Viscosität durch aufsteigende Luftsen, durchgeführt. Die Resultate waren jedoch nicht genügend sicher d exact, was an dem sehr verminderten Gewicht der Luftblase bei nur nig wechselnder Temperatur, der Schwierigkeit der Beschaffung von sröhren ganz gleicher Dimensionen, sowie endlich daran liegen mag, ss die Luftblase aus unbekannten Gründen bei Oelen ein und derben Viscosität verschiedene Zeiten gebraucht, bis sie sich von ihrem sgangsort abgelöst hat und sich in steigende Bewegung setzt. Principiell gegen die Methode einzuwenden, dass bei den ungleichen specifischen wichten von Oelen ganz gleicher Viscosität die Luftblase in dem hweren Oele rascher in die Höhe steigen muss als in dem leichteren. s gleichen Gründen haben wir die Versuche der Bestimmung der scosität durch in dem Oele heruntersinkende schwere Körper (Bleigeln etc.) aufgegeben. Heilmann hat einen Apparat construirt, in m die Viscosität durch in dem Oel herunterfallende Glaskugeln gemessen rden soll [1]).

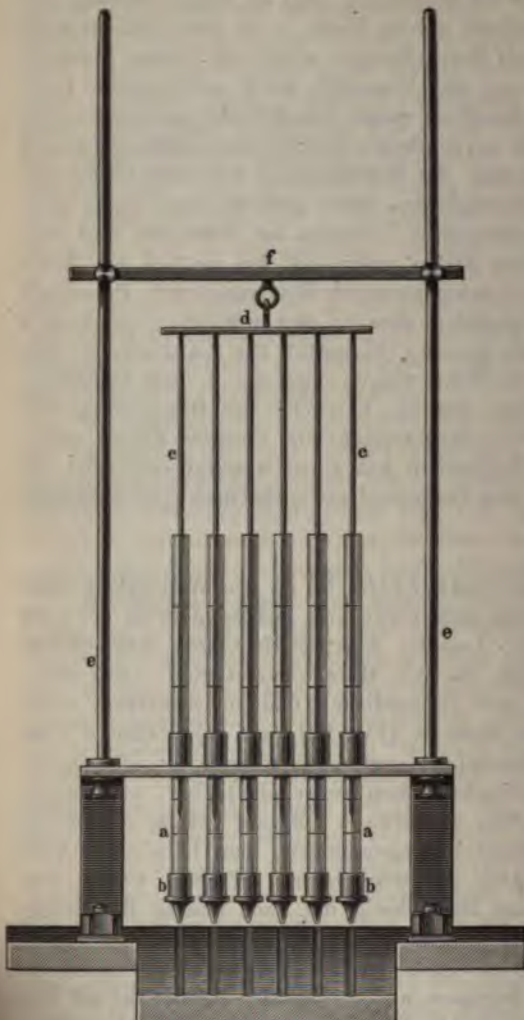
Prüfung auf Beständigkeit. Es ist von Wichtigkeit, dass e Schmieröle ihre Consistenz nicht verändern, insbesondere an der Luft cht dickflüssiger werden. Letztere Eigenschaft zeigen insbesondere e Harzöle oder Mineralöle, die mit Harz versetzt sind. Auf diese igenschaft, an der Luft sich zu verdicken und zu verharzen, prüft asmith [2]) nach folgender Methode (Fig. 121, a. f. S.). Eine 6 Fuss nge und 4 Zoll breite Eisenplatte, auf deren Oberfläche sechs gleich osse, der Länge nach gehende Rinnen ausgehobelt sind, wird in geigter Lage mit einem Gefälle von etwa 1 Zoll auf 6 Fuss aufgestellt d in folgender Weise benutzt: Angenommen, man habe sechs verhiedene Oelsorten zu prüfen und wünsche zu erfahren, welche von nselben am längsten unter Einwirkung der Luft und in Berührung it dem Eisen flüssig bleibt, so giesst man am oberen Ende der Platte jede Rinne eine gleich grosse Quantität je eines dieser Oele und zwar eichzeitig ein. Die Oele beginnen nun gleichzeitig ihren Lauf auf der atte abwärts; eins hat am ersten Tage einen Vorsprung, ein anderes n zweiten oder dritten Tage; mit dem fünften Tage stellt sich gewöhnh das richtige Resultat heraus. Die schlechten Oele, wenn sie auch fangs gut liefen, kommen bald zum Stillstand, während die guten Oele

---

1) Grossmann, „Die Schmiermittel", S. 144.
2) Polyt. Centralblatt 1851, S. 162.

ihren Lauf fortsetzen und erst nach allmäliger Gerinnung sti
nach Verlauf von 8 oder 10 Tagen bleibt kein Zweifel mehr,
Oel dem ander
ausgeeilt ist.

Fig. 121.



Um in die
gleichzeitig gleic
gen der zu unter
den Oele laufen z
bedient sich Alb
des in Fig. 121
deten Apparate
Gestell, welches
seitlichen Ansät
Platte befestigt i
sechs kalibrirt
röhrchen *aa*, di
central über de
Rinnen stehen.
tere Ende der G
chen ist in eine M
hülse *b* mit co
Ausfluss und
lichst enger Au
nung eingekitte
Ausflussöffnung
den geschlosse
dünne, unten zu
Messingdrähte *c*
an ihrem obere
durch einen
schaftlichen Qu
mit einander ve
sind. In der M
ses Querstabes
Haken angebra
in die Oese ein
dem Querstabe
lichen in den St
durch Schraul
seiner Höhe ve
baren Steges *f* eingehängt werden kann. Beim Füllen ist das
der Drähte ausgehängt, und letztere verschliessen die Ausflussöf
der Glasröhrchen. Nachdem die Oele durch ein in eine fein

---

[1]) Max Albrecht, Die Schmiermittel. Riga 1879, 18.

genes Glasrohr bis zu einer bestimmten Marke, bei den gezeich-rössenverhältnissen bis zur untersten, eingefüllt worden sind, in die Drähte langsam aus, hakt im Bügel *f* ein und hat auf eise eine gleichzeitige Speisung der Rinnen mit gleichen Mengen irkt.

in der Wärme die verharzende Eigenschaft der Oele erheblich ist, prüft man am einfachsten in der Art, dass man einige Tropfen es auf einer Glasplatte ganz dünn ausstreicht und letztere im e einige Tage auf 60° erwärmt. Je nach Verharzbarkeit des Oeles iher oder später ein Festwerden zu bemerken sein.

rüfung auf Reibungswiderstand. (Schmierfähigkeit.) t durch ein Schmiermittel die Reibung vermindert wird, lässt sich r direct durch Bestimmung des Reibungscoefficienten oder indirect lie Erwärmung, welche ein mit dem Versuchsöle geschmiertes bei einer bestimmten Anzahl Umdrehungen zeigt, nachweisen.

inche Apparate, welche zur Bestimmung des Reibungswiderstandes erlauben zugleich noch die Beurtheilung des chemischen Verhal-s Schmiermaterials unter dem Einfluss starker Reibung (Ver-g, Verharzung etc.), des Materialverbrauchs sowie der Schmier-it bei verschiedenen Temperaturen. Bei dem Mangel eines en Maasses für die Schmierfähigkeit sind selbstverständlich alle te nur relative, d. h. sie ergeben nur, in wie weit das untersuchte d in günstigem oder ungünstigem Sinne von einem notorisch als Norm dienenden Schmiermittel abweicht.

i Durchführung der Versuche kann nach zweierlei Principien vor-en werden. Man kann die zur Prüfung benutzten reibenden ı (Platten, Lager und Achsen) gerade nur mit der zur Schmierung n Menge des Oeles versehen und bei dem Versuche neben Reibungs-enten oder Temperaturerhöhung der reibenden Theile die Zeit nen, welche bei einem jeweils angewendeten Minimalquantum des is zur Beendigung des Versuches, d. h. bis zum völligen Verbrauch es (was sich durch plötzliche starke Reibung bezw. Temperatur-ng zu erkennen giebt), verstreicht, oder aber man kann mit einem chuss von Oel arbeiten, wobei man die Reibungscoefficienten bezw. nperatursteigerungen ermittelt, die sich innerhalb einer zu wählen-rsuchsdauer zeigen.

ider ist bis jetzt noch kein Apparat zur Bestimmung der Schmier-it von Oelen construirt, der allen an einen solchen zu stellenden erungen entspricht. Die technische Schwierigkeit der Herstellung reibender Flächen (Achsen, Lager, Platten etc.), die sich unter Druck und starker Erwärmung nicht verändern, die sich ins-re gleich bleiben, wenn man nach einander dünne und dicke Oele ie Schwierigkeit, ja fast Unmöglichkeit, das Probeöl zwischen den en Flächen gleichmässig zu vertheilen, ohne dass ein Theil davon

Der ganze Gusseisenrahmen, incl. Ansätze, muss sich im Zustande ichgewichts befinden. Der Bleistifthalter wird, um den Ausschlag ›els zu mässigen, von unten durch einen Schwimmer gestützt, aus dem in Wasser schwimmenden Metallcylinder F mit auf-:hender zugespitzter Stange T gebildet ist. Eine doppelte Sperr-begrenzt den Ausschlag des Hebels nach beiden Seiten. Der ıuf das Lager wird vermittelst verticaler Stangen dd ausgeübt, den gusseisernen Rahmen des Wagebalkens mit einem ebenfalls nen Stücke verbinden. In diesem sitzt das Stahlprisma D, Schneide genau in der Verticalen der Achse des Versuchs-liegt. Auf D ruht ein horizontaler Hebel und drückt von unten ben auf Schneide D_1, welche mit der Fundamentplatte des :es in starrer Verbindung steht. Das andere Ende des Hebels e Wagschale P_1, auf die man die für den gewünschten Druck lichen Gewichte legt.

r zu ermittelnde Kraftaufwand P äussert sich nach dem Stande wimmerachse, welche die Basis des Systems bildet, wozu natürlich ist, dass sich der Schwimmer frei vertical in einem cylindrischen, bestimmtem Niveau mit Wasser gefüllten Recipienten bewegen Das Niveau wird so regulirt, dass, wenn der Wagebalken auf-teht, der Schaft des Schwimmers das obere Ende des Bleistifts , ohne auf ihn zu drücken.

. s der Querschnitt des Schwimmers, S der des Recipienten, $S - s$ r ringförmige von dem Wasser eingenommene Querschnitt und net man mit K das Verhältniss $\frac{s}{S - s}$ des Querschnittes des Schwim-a dem von dem Wasser eingenommenen, so erhebt sich bei einer kung h die Flüssigkeit auf Kh und der Druck unter dem Schwim-;

$$P = (Kh + h)\, sd,$$

d die Dichtigkeit der Flüssigkeit bezeichnet. Für Wasser = 1000 , hat man

$$P = (Kh + h)\, 1000\, s = (K + 1)\, hs \times 1000.$$

r Werth von K wird so gewählt, dass jeder Centimeter Ein-g des Schwimmers einer Kraft $P = 100$ g entspricht. Ist dann Länge des Wagebalkens, r der Radius des Zapfens, so wird die tialkraft f, auf den Zapfenumfang bezogen, ausgedrückt durch

$$\frac{f}{P} = \frac{L}{r}, \text{ woraus } f = \frac{PL}{r},$$

Reibungsarbeit ist für n Touren pro Minute

$$T = \frac{n}{60} \times 2\pi r f$$

:ammen pro Secunde.

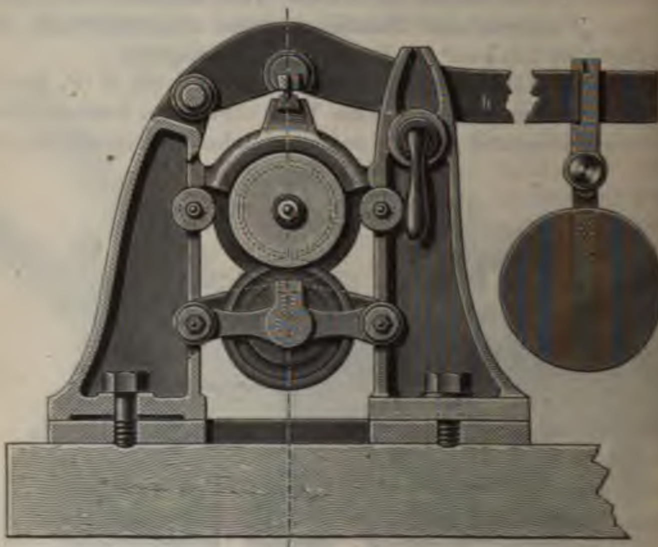
raturgrade, um welche sich die Lagerkapsel erwärmt hat. Je mehr hungen im ersteren, je geringer die Temperatursteigerung im en Fall, um so höher muss der Schmierwerth des untersuchten ials sein. Meist wird nach ersterem Princip verfahren. Man nimmt agerkapseln ab, giebt, nachdem sie gut mit Weingeist gereinigt 5 bis 6 Tropfen (man kann sich hierzu auch einer ganz kleinen ipette bedienen) des zu untersuchenden Oeles auf, bringt die Kapseln er an Ort und Stelle, setzt das Thermometer ein und belastet mittelst beiden Hebel auf ein bestimmtes Gewicht. Nachdem dann noch der d von Thermometer und Zählwerk notirt ist, wird die Welle mit r Geschwindigkeit von 200 bis 600 Touren pro Minute in Rotation etzt. Es ist nothwendig, bei jedem Versuch mindestens 5000, besser 000 Umdrehungen zu geben, auch muss, nachdem der Apparat wieder steht, der Stand des Thermometers sofort, selbstverständlich auch enige des Zählwerkes, notirt werden. Sollte, was bei ganz schlechtem terial leicht eintritt, das Thermometer schon vor der angegebenen drehungszahl zu hoch (mehr als 100°) steigen, so muss der Versuch on früher abgebrochen werden. Dividirt man nun die Umdrehungs- l durch die Anzahl der Grade, um welche sich das Lager erwärmt , so erhält man die Anzahl der Umdrehungen für je 1° Erwärmung. grösser der erhaltene Quotient, desto höher ist der Schmierwerth des ersuchten Oeles. Sehr übersichtlich werden für vergleichende Ver- he die Resultate, wenn man sie durch Curven darstellt, auf deren naten die Temperaturgrade, auf deren Abscissen die Umdrehungs- len aufgetragen sind. — Nach Albrecht erwärmt sich bei vegeta- chen Schmierölen mittlerer Qualität mit 10 000 Umdrehungen das er um 16 bis 21° C., bei vorzüglichen mineralischen Schmierölen kommen eine gleiche Temperaturerhöhung nach des Verf. Beobachtungen 30 000 d mehr Umdrehungen bei voller Belastung.

Um gleichzeitig festzustellen, ob die Schmierfähigkeit eines untersuchenden Materials eine dauerhafte sei, setzt man den fneten Apparat nach etwa eintägiger Ruhe, aber ohne ihn frisch mit l zu beschicken, wieder in Bewegung. Das Oel ist nun dem Einfluss r vorhergehenden Schmierprobe und des Sauerstoffs der Luft unter- en und beinahe immer zeigt sich jetzt in Folge von Erhärtung, Ver- zung oder Verdunstung ein ungünstigeres Resultat. Gute Oele müssen h beim ersten und zweiten Versuch möglichst gleich bleiben. Wieder- t man diesen Versuch noch ein zweites und drittes Mal, so treten die erenzen noch stärker hervor.

Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist es, dass die Um- hungsgeschwindigkeit möglichst gleich bleibt, die gesammte Ver- hsdauer annähernd constant gewählt wird und dazu der Apparat so gestellt ist, dass er keinen zu grossen Temperaturschwankungen erliegt. — Seiner ganzen Bauart nach eignet er sich nur zur Prüfung iterer Oele.

Die Schale selbst bildet den oberen Theil eines bügelförmigen P
dels (Fig. 133), dessen untere Hälfte vermöge Vertheilung der Masse
grösseres Schwingungsmoment als die obere besitzt. Bei Prüfung ei
Oeles bringt man letzteres zwischen Achse und Schale und setzt
Achse mittelst Treibriemens *m* in Rotation. Die Neigung des Pen

Fig. 132.



bügels *c* giebt das Maass für die Schmierfähigkeit, welch letztere so
hier dem Sinus dieses Winkels umgekehrt proportional ist.

Fig. 133.



Um auch die Erwärmung d
Zapfens unter dem Einfluss ei
Oeles vergleichsweise zu ermitte
liegt auf dem mittleren Wulst d
Achse eine entsprechend gekrümm
Schale *y*, die mittelst Hebel *h* u
eines Laufgewichtes unter versch
denem Druck gegen *a* angepresst w
den kann. Nach unten ist die Ach
nur durch die beiden Rollen
unterstützt, doch ohne dabei irge
wesentliche Reibung bezw. Erwärmung zu erzeugen. Auf diese Art i
Schale *y* nahezu thermisch isolirt. Die hohle Versuchsachse ist m
herdämpfen angefüllt und auf der einen Seite durch die Federplatte
lossen. Erwärmt sich die Achse, so dehnt sich der Aether a
Zehnfache der atmosphärischen Luft), drückt die Federpl
en und bewegt durch entsprechende Uebersetzung ei

stift. An letzterem vorüber bewegt sich ein Papierband p, dessen ung von der Schnecke bei ϱ aus durch Uebersetzung geschieht. 0 Umdrehungen pro Minute schreitet das Papierband um 3,75 mm ts. Um durch den Stift keine Reibung zu erzeugen, ist eine ıtung vorhanden, durch die ein momentanes Andrücken des- nur alle 15 Secunden erfolgt. Die einzelnen Punkte geben ein ndes Bild der Curve, welch letztere, so lange noch genügend rhanden, constant verläuft, dann aber in dem Maasse, als die ebene Oelmenge (12 Tropfen) wiederholt in Anspruch genommen ufgebraucht wird, mehr und mehr in die Höhe steigt. Die en der Curve entsprechen den Umdrehungen der Achse, somit em zurückgelegten Wege des Oeles, die Ordinaten seiner Zustands- ng bezw. Erwärmung, so dass man in der Curve ein Bild der ıngen zwischen Weg und Widerstand innerhalb eines und desselben chnittes erhält. Das Product beider giebt die Grösse der Wider- rbeit. Dieses Product wird unmittelbar durch diejenige Fläche ellt, welche von der Curve selbst und der durch den Anfangs- derselben gehenden Abscisse, die Lufttemperaturlinie, begrenzt Das Qualitätsverhältniss verschiedener Schmieröle zu einander urch die Producte aus diesen Flächenräumen in die Grösse der ler Pendelausschlagswinkel ausgedrückt werden. Unter Berück- ung des Preises der Materialien kann man so zu deren ökonomischem erth gelangen, was durch folgende von Jähns gegebene tabellarische icht der mit einigen Oelen erhaltenen Resultate verdeutlicht wird.

	Preis pro 100 kg		Schmierwerth. Grössen der von den Curven umschlossenen Fläche. Abscissen = Zeit, Ordinaten = Temperaturen der Versuchsachse in jedem Zeitpunkte des Versuchs		Nutzwerth in Bezug auf Preis und Schmierfähigkeit Rüböl = 1
	Mk.	Pf.	absolut	relativ	
Rüböl	57	—	53,70	1	1
ıöl I	42	—	49,50	1,08	1,47
ıphta	28	5	80,00	0,66	1,33
ine	26	—	62,44	0,86	1,88

Die Ausführung dieses Apparates hat die Firma Dreyer, Rosen- z und Droop in Hannover übernommen.)

Apparat der Paris-Lyon-Mittelmeer-Bahn. Dieser Schmier- apparat — er war 1878 in Paris ausgestellt — hat den grossen ıg, dass er gute Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Schmier- ialien für schwerbelastete Achsen von Eisenbahnwagen, Locomotiven, aschinenlager etc. liefert. Er gestattet die Beobachtung der Um- ngszahl der Achse, ferner der Umdrehungsgeschwindigkeit, be- ıgsweise des von den betreffenden Radperipherien in bestimmter urückgelegten Weges, sowie auch der eintretenden Erwärmung des

zu Eisenbahnzwecken von grösster Wichtigkeit. Da ausserdem auch Verbrauch und das chemische Verhalten des Materials unter dem fluss starker Reibung und der Luft nach längerer Versuchsdauer, die Wirkung der Vorrichtungen (Dochte etc.) zur Zuführung des beurtheilt werden kann, dürfte sich die Aufstellung eines solchen A rates für grosse Werkstätten von Eisenbahnen, auch von Berg- Hüttenwerken, Maschinenfabriken etc. in erster Linie empfehlen.

Als originell ist der Apparat von Grossmann[1]) zu bezeich mittelst dessen die Schlüpfrigkeit der Oele durch Bestimmung Capillarität gegenüber Metall- oder Glasplatten ermittelt werden Zwei solcher Platten werden mit mit Oel bestrichenen Seiten auf eina gelegt, unter bestimmtem Druck zusammengepresst, so dass ein von specifischen Capillarität des Oeles abhängiges Quantum Oel hinausgedr wird. Beseitigt man alsdann den Druck, so gehen die Platten wi aus einander und es wird aus einem mit demselben Oel gefüllten, auf Centrum der oberen Platte befestigten Röhrchen so viel Oel anges als zur Herstellung des Sättigungszustandes der beiden Plattenflä gebraucht wird. Der Grad des Sinkens des Oelniveaus im Röhrchen den Maassstab für Capillarität bezw. nach Grossmann für die sogena Schlüpfrigkeit. Hierdurch erfährt man zwar die Capillarität, nicht abe eigentliche Schmierfähigkeit bezw. die Arbeit, welche beim Auseinan reissen der einzelnen Oelmolecüle verbraucht wird. Jene Capillarität d jedoch einfacher durch unsere üblichen Viscosimeter zu bestimmen

Ref. hat es im Allgemeinen unterlassen, bei den einzelnen Appar die beim Prüfen von Oelen erhaltenen Versuchsresultate anzuführen, es würden sich bei der Verschiedenartigkeit des Princips und der struction der einzelnen Apparate doch keine auch nur annähernd gleichbare Werthe dabei ergeben. Es ist überhaupt festzuhalten, schon weiter oben im Einzelnen hingewiesen worden ist, dass che nur innerhalb engbegrenzter Bedingungen Werth besitzen, besonders ist es bis jetzt absolut unthunlich, die Result it dem einen Apparat erhalten worden sind, zu verglei denjenigen auf anderen Apparaten. Nach Erfahrung enten lassen sich nicht einmal die Resultate zweier Ap gleicher Construction mit einander vergleichen, n ganz minimale Verschiedenheiten in der Beschaffenheit (P te etc.) der reibenden Flächen veranlassen bei Prüfung ein en Oeles weitgehende Differenzen. Und selbst unter Benut desselben Apparates fallen die Resultate ungleichmässig aus, wenn man die schon erwähnten Versuchsbedingu auch 348 bis 350) nicht aufs Minutiöseste einhält. hreibfläche nicht aufs Accurateste gearbeitet, sind die Platten nicht möglichst absolut eben, im an

[1]) Die Schmiermittel und Lagermetalle, S. 141.

Benennung der Oele	Spec. Zähigkeit bei 19°	Dichtigkeit bei 15°	Reibungscoëfficient bei der Belastung k/qc: 5. Mittlere Reibung k	5. Reibungs-coëfficient	5. Dauer des Versuches	5. Erhöhung der Temperatur	15. Mittlere Reibung k	15. Reibungs-coëfficient	15. Dauer des Versuches	15. Erhöhung der Temperatur	25. Mittlere Reibung k	25. Reibungs-coëfficient	25. Dauer des Versuches	25. Erhöhung der Temperatur
Rüböl, helles	22	0,915	0,340	0,0045	13750 / 0,69″	19,0—21,2 / 18,7—19,7	1,798	0,0079	18125 / 0,71″	18,5—24,9 / 18,5—20,2	—	—	—	—
Rüböl, mech. ger. . . .	22	0,915	0,517	0,0069	13125 / 0,73″	16,4—18,4 / 15,5—16,2	1,653	0,0073	8750 / 0,77″	19,0—23,0 / 19,5—18,0	2,175	0,0058	1250 / 0,81″	17,2—18,2 / 16,0—16,0
Ital. Ricinusöl	250	0,962	1,850	0,0246	18750 / 0,75″	20,0—26,2 / 19,0—21,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Maschinenöl, 2, G. . . .	20	0,898	0,107	0,0014	13750 / 0,70″	19,6—21,2 / 19,0—20,0	1,240	0,0055	13750 / 0,69″	19,2—24,2 / 18,5—20,5	—	—	—	—
Mineralöl v. Pastuchow	55	0,910	0,948	0,0126	20000 / 0,70″	12,4—18,6 / 13,6—15,0	1,325	0,0058	13750 / 0,78″	14,8—20,9 / 16,0—16,2	2,727	0,0072	13750 / 0,80″	15,4—24,2 / 16,5—16,4
Erdölrückstände v. Nobel	55	0,910	1,386	0,0180	10125 / 0,70″	14,4—19,6 / 14,0—16,0	2,446	0,0126	18750 / 0,75″	12,0—19,6 / 12,0—13,0	3,322	0,0086	13750 / 0,75″	13,0—20,6 / 12,5—14,7
Waggonöl O, G.	60	0,907	1,207	0,0160	16875 / 0,75″	13,6—19,3 / 13,5—15,5	2,544	0,0113	12500 / 0,75″	16,0—20,6 / 12,2—14,0	3,115	0,0083	16875 / 0,74″	13,4—22,4 / 11,5—15,0
Oleonaphta I, R. . . .	66	0,904	1,313	0,0175	16875 / 0,75″	11,8—16,8 / 10,5—13,5	2,172	0,0096	16875 / 0,75″	13,2—20,1 / 12,0—13,5	3,542	0,0094	16250 / 0,75″	13,4—22,5 / 13,0—14,5
Maschinenöl 1a, G. . .	102	0,914	1,021	0,0136	10000 / 0,69″ / 17500	24,8—22,8 / 18,0—18,0 / 17,2—22,3	—	—	— / 6875	— / 17,8—26,0	—	—	—	—

Die Versuche bestätigen, dass der Reibungscoëfficient in directer ehung zu der Viscosität der Oele steht: Dünnflüssige Oele, also geringer Viscosität, haben einen geringen Reibungs- ficienten, vertragen aber keine grosse Belastung, wäh- l die dicken Oele bei schwacher Belastung einen grossen ungscoëfficienten aufweisen, dabei aber auch starke Be- ung ertragen. Letztere können jedoch nur dann mit Vortheil Schmieren verwendet werden, wenn Achse und Lager warm sind, urch sie dünnflüssiger werden. Daher kommt es auch, dass dicke auf den Oelprobirmaschinen zu Anfang immer einen starken Reibungs- icienten ergeben, der aber in dem Maasse, als Lager und Achse sich rmen, immer geringer wird, bis er dann annähernd constant bleibt. in Folge gleichmässigerer Viscosität bei wechselnder Temperatur die abilischen Oele auch eine gleichmässigere beständigere Schmierfähig- als die Mineralöle besitzen, deren Viscosität bei steigender Tempera- sch sinkt, ist nach diesen Resultaten als selbstredend zu betrachten. günstige Resultate ergeben im Allgemeinen Mischungen gleicher le vegetabilischer und mineralischer Oele. Durch besondere Ver- reihe wurde auch noch constatirt, dass die Reibung bei ein und selben Oel durch Zunahme der Geschwindigkeit der reibenden Fläche blich vermehrt wird, auch dass bei Schmierung mittelst Docht der ungscoëfficient erheblich grösser ist (das $1^1/_2$- bis 2 fache), als wenn steter Ueberschuss an Oel sich zwischen Achse und Lager befindet.

Beurtheilung der vorstehenden Verfahren. Auf Grund reicher Versuche, die in dem Laboratorium des Ref. selbst und von ren angestellt worden sind, kommt derselbe bezüglich directer Prü- der Oele auf Schmierfähigkeit zu folgenden Schlussfolgerungen.

1. Handelt es sich um Beurtheilung eines Schmieröles für be- mten Zweck, so empfiehlt es sich, solche Apparate anzuwenden, ihrer Construction und ihren sonstigen Bedingungen möglichst nigen der beabsichtigten praktischen Verwendung entsprechen. In r Beziehung dürfte z. B. für Eisenbahnen der oben beschriebene rat (S. 344) der Paris-Lyon-Mittelmeerbahn zu empfehlen sein.

2. Im Allgemeinen geben die Apparate die zuverlässigsten Resul- , wenn sie innerhalb nur enger Versuchsgrenzen (Druck und Tem- tur) benutzt werden. Man vermeide es, auf dem Apparate direct einander Versuche unter sehr extremen Druckverhältnissen und mit n sehr verschiedenen Flüssigkeitsgrades anzustellen.

3. Die Richtung der drehenden Flächen muss immer dieselbe bleiben. st man z. B. beim Thurston'schen Apparat die Achse in umgekehr- Richtung laufen wie gewöhnlich, so findet man ganz erheblich stärkere bungswirkungen.

VIII.

..te, Stearin, Glycerin, Seifen, fetthaltige Schmiermittel, ätherische Oele.

1) Allgemeines.

In den verschiedenen Zweigen der Fettindustrie kommt eine chemische ..suchung wenig zur Anwendung, woran nicht zum geringen Theile Umstand schuld ist, dass die Methoden zur Untersuchung der Fette .. ausserordentlich zu wünschen übrig lassen. — Die Fettindustrie ..st folgende Industriezweige: A. Die Gewinnung und Reinigung Fette, B. die Verarbeitung der Fette. Letztere zerfällt in ..ie Stearinfabrikation, b) die Glycerinraffinerie, c) die ..nfabrikation und d) die Fabrikation der Schmierfette.

..ewinnung und Reinigung der Fette (und Oele).

Rohstoff. Fetthaltige Producte des Thier- und Pflanzen-..s. Eine Prüfung der Rohstoffe auf ihren Fettgehalt findet ver-..issmässig selten statt. Der Oelmüller begnügt sich, wenn er über-..t etwas thut, mit einem Probeschlagen der Saat. Zweckmässiger .., wie dies auch in den nach dem Extractionsverfahren arbeitenden ..iken geschieht, den Fettgehalt durch Ausziehen mit Aether, Schwefel-..nstoff oder einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen.

Betrieb und Erzeugniss. Eine Controle des Betriebes durch ..ische Untersuchung findet in den Fabriken, welche sich mit der ..innung von Fetten und fetten Oelen beschäftigen, nicht statt. Ebenso-..ig wird daselbst das Hauptерzeugniss, das Fett oder Oel, unter-..t; wohl aber wird zuweilen in dem Nebenproduct, den Oelkuchen,

rauf man die Röhre *c* vermittelst eines Korkes einfügt. t man den abgewogenen und zerkleinerten Samen durch *f* in die weite Röhre *cc*. Die Substanz muss gleichmässig re vertheilt werden und darf nur $^7/_8$ desselben ausfüllen. rd der Extractor mittelst der Röhren *e* und *o* mit dem 3 verbunden. Man giesst nun durch den Tubulus *f* so l auf die Substanz, bis sich in *B* eine Flüssigkeitsschicht angesammelt hat, setzt dann den Helm *C* mit dem Kühler llt die Röhre *mm* mit kaltem Wasser oder Eis an. Der l mittelst eines kräftigen Retortenhalters mit doppelter sowohl *A* wie auch *B* zu befestigen, aufgestellt, und dann it in *B* zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch die *b* und fliessen condensirt so lange nach *B* zurück, bis der die Temperatur des siedenden Canadols erlangt hat. Ist hen, so steigen die Dämpfe durch *h* nach dem Helm *C* und anfangs vollständig condensirt, später jedoch, wenn der ırk erhitzt hat, treten die Dämpfe durch *k* nach *I*, wo sie urch das kalte Wasser resp. Eis verdichtet werden und tlich gebogene Röhre *k* nach dem Helm zurückfliessen. Die Canadoldämpfe fliessen durch *i* und den Tubulus *f* nach *A* zuletzt durch die Röhre *o* nach *B* zurück. Die Röhre *g* ı- und Auslassen der atmosphärischen Luft beim Temperatur- diese Weise ist es möglich, mit verhältnissmässig wenigen adol ziemlich erhebliche Quantitäten Samen zu entölen. lie Flüssigkeit klar und farblos abfliesst, kann man anneh- er Samen vollständig entölt ist. Das mit fettem Oel ge- Canadol wird nun durch Destillation von dem fetten Oel letzteres gewogen.

lästige Abdestillation der Canadolauszüge zu vermeiden, hat ht, den Oelgehalt auf volumetrischem Wege zu bestimmen. he Gewicht der Oele ist bedeutend höher, als das des Cana- zum Extrahiren benutzt wird, weshalb das specifische Ge- nadolauszuges mit der Zunahme des Gehalts an fettem Oel muss. Vohl hat nun untersucht, welchem Gehalt an Oel es specifisches Gewicht des Canadolauszuges bei den ver- elen entspricht, und danach Tabellen für Rüböl, Leinöl, ıöl, Nussöl, Mandelöl und Traubenkernöl entworfen [1]).

n Bestimmungen durch Extraction hat man zu berücksich- ler Oelgehalt stets etwas zu hoch gefunden wird, da ausser ch etwas Harz und Farbstoff in Lösung gehen.

ınd fette Oele. *Uebersicht.* Die Untersuchung der Fette le hat entweder den Zweck, ihre Identität festzustellen oder —

---

[1]) pol. J. 200, 410; Wagner, Jahresber. 1871, S. 677.

em Oele und einem anderen, das als Verfälschungsmittel dient. Bemmungen des specifischen Gewichts sind deshalb, wie Scharling htig bemerkt, nur als ein auf einzelne Fälle beschränktes und durchmittlich nicht zuverlässiges Mittel zur Erkennung der fetten Oele nsehen. Das specifische Gewicht kann jedoch als brauchbares Unterieidungsmerkmal dienen, wenn es sich um Entscheidung der Frage ndelt, ob zwei Oele identisch oder verschieden sind. Man färbt nach nny [1]) die eine der Proben mit Alkanna etwas roth und lässt von einen Tropfen langsam in die andere fallen. Derselbe wird schweben r auf der Oberfläche schwimmen oder untersinken; nur im ersten lle darf angenommen werden, dass die Oele identisch sind.

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkte. Der genauen Bestimmg des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fette stehen dreierlei ndernisse im Wege: 1) wechselt der Schmelzpunkt bei demselben Fette sehr erheblich, je nach Abstammung, Gewinnung, Alter u. dergl.; 2) erlt man je nach der eingeschlagenen Methode sehr verschiedene Resuls, und es hat fast jeder Chemiker seine eigene Beobachtungsart; tritt durch Ueberhitzen des Fettes oft eine Verschiebung dieser nkte ein. Ungleich zweckmässiger ist es, statt des Schmelzpunktes Fettes jenen der abgeschiedenen Fettsäure als Charakteristik für t und Reinheit zu benutzen.

Von den verschiedenen zur Bestimmung des Schmelzpunktes in rschlag gebrachten Methoden sind die wichtigsten folgende: 1) Man gt das geschmolzene Fett in Haarröhrchen auf, lässt es wieder erren und stellt die Röhrchen in ein Gefäss mit Wasser. Man erwärmt gsam und beobachtet an einem in das Wasser getauchten Thermoter die Temperatur, bei welcher das Fett durchsichtig wird. 2) Man rzieht die Kugel eines Thermometers mit dem Fett, taucht das Thermoter in Wasser, welches man langsam erwärmt, und beobachtet die mperatur, bei welcher das Fett sich ablöst. Dies Verfahren rührt von hl [2]) her. 3) Man bringt nach Bouis [3]) das verflüssigte Fett in enge, beiden Seiten offene Glasröhren, welche nach dem Erstarren des ttes unter Wasser gebracht und so lange erwärmt werden, bis das der flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung tretende Wasser bis auf das Niveau der umgebenden Wasserschicht aufgedrückt wird. Bei allen drei Methoden muss man die Röhrchen, p. das Thermometer, mit dem wieder erstarrten Fett erst einen oder, ganz weichen Fetten, zwei Tage lang bei Seite legen, bevor sie zum rsuche benutzt werden, da die Fette, namentlich die weichen, nach n Schmelzen nur sehr langsam wieder ihre natürliche Festigkeit nehmen.

---

1) Dingl. pol. J. 174, 78.
2) Polyt. Centralbl. 1855, S. 165.
3) Ann. Chem. Pharm. 44, 152

Name des Fettes	Dichte bei 15⁰ C.	Lösung in gleichen Theilen Eisessig (D = 1,0562) trübt sich bei	Anmerku
Palmöl	—	23⁰	Frisches Fett.
Lorbeeröl	—	26 bis 27⁰	Altes ranziges
Muscatbutter	—	27⁰	
Cocosöl	—	40⁰	
Palmkernöl	—	48⁰	Altes ranziges
Illipeöl	0,9175	64,5⁰	Im Laboratoriu Samen der B folia gewonn
Grünes Olivenöl	0,9173	85⁰	Oel zweiter enthält wah Olivenkernöl unbedeutend
Cacaobutter	—	105⁰	
Sesamöl	0,9213	107⁰	
Mandelöl	0,9186	110⁰	Aus süssen M
Baumwollsaatöl	0,9228	110⁰	
Rüllöl	0,9248	110⁰	Rohes Oel aus
Olivenöl (gelb)	0,9149	111⁰	Oel erster Pre
Erdnussöl	0,9193	112⁰	
Aprikosenkernöl	0,9191	114⁰	
Rindstalg	—	95⁰	Sehr schöner h
k. Knochenfett	—	90 bis 95⁰	
thran	—	101⁰	
alg	—	114⁰	Schmelzpunkt hart und rei

nur diese sind als rationell zu bezeichnen — und 2) solch
ptaugenmerk auf Bestandtheile richten, welche in der
er der Fette vorkommen und denselben auch nach der Is
oder geringerer Menge anhaften. Solche das Fett be
Farbstoffe, Harze, Eiweisskörper u. dergl.
oden der ersten Art sind zu bezeichnen: Die Best
fungswerthes, die Jodadditionsmetho
und die Schwefelsäureprobe.
ung der Verseifungsmethode, d. h. die
H, welche zur Verseifung eines Fettes er

ist als Prüfungsmethode für Fette zuerst von J. Köttstorfer[1]) anrandt, neuerdings aber besonders von E. Valenta[2]) empfohlen.

Bei Durchführung der Methode ist es Bedingung, die einzelnen erstellungen mit grösster Sorgfalt auszuführen, und erscheint in den isten Fällen dringend nothwendig, sich streng an den hier angegebenen g zu halten, um verwendbare Ziffern zu erzielen. Zum Zwecke der zirung ist das zu untersuchende Fett (wenn ein bei gewöhnlicher Tematur festes Fett vorliegt) bei möglichst niederer Temperatur zu melzen, in jedem Falle aber zu filtriren. Hierauf werden 1 bis 2 g selben in ein weithalsiges Kölbchen gebracht, welches während des chfolgenden Erwärmens mittels eines Trichters, den man in den Hals Kölbchens senkt, geschlossen erhalten wird.

Die alkoholische Kalilauge ändert sehr rasch ihren Titer; es ist angezeigt, denselben vor jeder neuen Versuchsreihe zu bestimmen. geschieht, indem man 25 ccm mit Hülfe einer Pipette abmisst, 10 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und sodann mit Halbal-Salzsäure titrirt; als Indicator ist Phenolphtaleïn in alkoholischer ung zu empfehlen. Die Lauge wird hergestellt, indem man 28,05 g kali in 96 procent. Alkohol löst und die gesättigte kalte Lösung h Zusatz von Alkohol auf ein Liter bringt.

Behufs Ermittelung des Verseifungswerthes wird die Kalilauge auf gebracht; sodann werden 25 ccm in der gleichen Weise wie bei der stellung abgemessen und der im Kölbchen befindlichen abgewogenen nge Fett zugesetzt. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade, welches bei Siedetemperatur zu erhalten ist, während 10 bis 15 Minuten, in den meisten Fällen genügt. Bei einigen Fetten muss jedoch e Zeit bedeutend überschritten werden, während sie bei Cocosfett au einzuhalten ist, wenn die Resultate brauchbar sein sollen. Es ist letzterem Falle sogar dringend anzurathen, die Erwärmung nicht ger als 12 Minuten hindurch fortzusetzen. Die klare Seifenlösung rd mit Phenolphtaleïn versetzt und der Ueberschuss an Kali mit lbnormal-Salzsäure zurücktitrirt, wobei das Ende der Reaction durch rein gelbe Farbe der Flüssigkeit angezeigt wird.

Die Verseifungswerthe der wichtigsten Fette und fetten Oele sind: lg 193 bis 198,3 (Leop. Mayer), Schweinefett 195,3 bis 196,6 alenta), Knochenfett 190,9 (Valenta), Cocosöl 257,3 bis 268,4 alenta), Palmöl 202 bis 202,5 (Valenta), Palmkernöl 247,6 (Valenta), aobutter 198 bis 203, Olivenöl 191 bis 196 (Allen), Olivenkernöl 3,5 (Valenta), Sesamöl 190 (Valenta), Erdnussöl 191,3 bis 191,6, inusöl 181 bis 181,5 (Valenta), Baumwollsaatöl 191 bis 196,5, nöl 189 bis 195, Hanföl 193,1 (Valenta), Mohnöl 192,8 bis 194,6, böl 177 bis 179.

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1879, S. 199.
2) Dingl. pol. J. 249, 270.

lben ein Molecül Quecksilberchlorid nöthig ist. Da die meisten Fette lkohol schwer löslich sind, so giebt man zweckmässig einen Zusatz Chloroform, welcher sich gegen die Jodlösung völlig indifferent verhält. Die alkoholische Jodquecksilberchloridlösung besitzt eine sehr geringe ändigkeit; man muss deshalb mit jeder Versuchsreihe eine Titer- ung verbinden.

Zur Durchführung der Versuche sind erforderlich: 1. Jod- ksilberchloridlösung: Es werden einerseits etwa 25 g Jod in ccm, andererseits Quecksilberchlorid in der gleichen Menge 95 procen- , fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und an beide Flüssigkeiten vereint. Wegen der anfangs stattfindenden len Aenderung des Titers, welche wahrscheinlich durch fremde Stoffe lkohol bedingt wird, kann die Flüssigkeit erst nach sechs- bis zwölf- digem Stehen in Gebrauch genommen werden. Diese Lösung soll der chheit wegen als Jodlösung bezeichnet werden. — 2. Natrium- sulfitlösung. Man verwendet eine Lösung von etwa 24 g des s in 1 Liter Wasser. Der Titer wird mit reinem, sublimirtem Jod mmt. Die Lösung ist als haltbar anzusehen, sobald es nicht auf rst genaue Bestimmungen ankommt, was hier durchaus nicht der ist. — 3. Chloroform, welches vor seiner Verwendung auf die heit geprüft werden muss, wozu man etwa 10 ccm desselben mit 10 ccm Jodlösung versetzt und nach 2 bis 3 Stunden sowohl die Jodmengen ieser Flüssigkeit, als auch in 10 ccm der Vorrathslösung maass- ytisch bestimmt. Erhält man in beiden Fällen vollkommen überein- mende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar. — 4. Jodkalium- ung, und zwar eine wässerige Lösung im Verhältniss 1 : 10. — tärkelösung, d. h. ein frischer einprocentiger Kleister.

Das Abwägen des Fettes geschieht am besten in einem kleineren, ten Glase. Man entleert das Fett nach dem Schmelzen, wenn nöthig, ine 200 ccm fassende, mit Glasstopfen versehene Flasche und wägt Gläschen nochmals sammt dem noch anhaftenden Fette. Die Grösse Probe richtet sich nach der voraussichtlichen Jodabsorption. Man wählt trocknenden Oelen 0,2 bis 0,3, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4, von n Fetten 0,8 bis 1 g. Das Fett wird sodann in etwa 10 ccm Chloro- gelöst, worauf man 20 ccm Jodlösung zufliessen lässt. Sollte die sigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar sein, so wird etwas Chloroform zugesetzt. Tritt binnen kurzer Zeit eine fast kommene Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist dies ein Zeichen, keine genügende Menge Jod vorhanden. Man hat in diesem noch mittelst einer Pipette 5 oder 10 ccm Jodlösung zufliessen zu n. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit noch 1½ bis 2 Stunden stark braun gefärbt erscheint [1]). Nach der an-

---

1) Wenn man nicht einen genügenden Jodüberschuss anwendet, erhält zu niedrige Zahlen. Nach Benedikt (Zeitschr. f. d. Chem. Ind., 1887,

n gegen ...

selten Vorkommen ...
... beobachten. ...

Fette haben ...
zeichen C. ...
enannte Chem...

specif. Gew. ...
Kochen erwärmt ...
ährend andere Oele ...
bung annehmen.
ngezeigt. Ferner ...
feste Seife ...

if. Gew. Wird ...
nischt und die ...
sich Hanföl und ...
dieser zu ander...
färbt sich dann ...
rkannt werden ...

cif. Gew. 1 Vol. ...
5 Minuten der ...
geben scharfe Färbung ...

specif. Gew. Misch...
verdient besondere ...
abweichenden Reaction ...
Olivenöl, ferner ...
in Olivenöl erkenn...

specif. Gew. Man ...
lässt dann 5 Minuten ...
durch zu erkennen.

specif. Gew. Misch...
Nussöl und Mohn...
Hanföl, ...
für sich, sondern ...
befinden.

330 specif. Gew. ...
oder Sesamöl in ...
die Behandlung ...
specif. Gew. ...

...lnusse...
...verse...
obens...
Sesa...
...n sich...
Natr...
...e rot...
...rt ein...

8. ...
...rt be...
...n, w...
..., da ...
... ins ...

9. ...
..., zu...
...l. zu...
...ol du...
...e Oe...

10. ...
...peters...
zu p...
...enthü...
...tronla...
Das ...

Prü...
feste...
...nun...
...eine...
...lgem...
... 125...
...end...
...tari...
... und...
...cht, ...
...ht i...
I...
... F...
...ei. ...
...till...
...t r...
...fo...
...la...
..., I...

	Aetznatron	Schwefelsäure			Sal
	1,340	1,475	1,530	1,635	1,1
Olivenöl	blassbraun	blass-grünlich	grünlich	grün	grü
Erdnussöl . . .	weisslich	—	schmutzig-weiss	bräunlich	-
Rüböl	schmutzig-gelbweiss	—	grün	braun	-
Mohnöl	ebenso	—	schmutzig-weiss	—	-
Wallnussöl . . .	ebenso	bräunlich	grün	braun	ge
Sesamöl	ebenso	grünlich	schmutzig-grün	—	orang
Ricinusöl	weiss	—	schmutzig-weiss	—	-
Hanföl	braungelb, starr	dunkel-grün	dunkel-grün	dunkel-grün	schm gr
Leinöl	gelbflüssig	grün	schmutzig-grün	grün	ge
Schweineschmalz	weissroth	trübweiss	trübweiss	bräunlich	-
Klauenfett . . .	schmutzig-gelblich-weiss	gelblich	schmutzig-bräunlich	braun	blas
Walfischthran .	dunkelroth	blassroth	roth	tiefbraun	ebe
Leberthran . . .	ebenso	purpurn	purpurn	ebenso	-

das Blei durch Schütteln mit Essigsäure und einigen Tropfen S säure und Versetzen der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserst

Die durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff gewonnene enthalten zuweilen noch Schwefelkohlenstoff. O. Braun[1] letzteren nach, indem er in einem Becherglase unter ca. 60 g Oel 30 g Lauge von 40° B. rührt und die Seife eine Stunde an einen Ort stellt. Ist das Oel schlecht gereinigt, so ist die Seife dun und stinkend.

Zum Verschneiden der fetten Oele dienen ausser billigeren -en hauptsächlich Harzöle und Mineralöle. Zum Nachweis d -t Thompson[2]) das zu untersuchende Oel, vermischt die g

[1] -abrikant 1882, S. 6.
[2] -chenschr. f. d. Oel- und Fettwhdl. 1879, S. 243.

	Phosphorsäure	Schwefel- und Salpetersäure	Königswasser und dann Aetznatron	
				1,340
›sig	grünlich	orange	—	weisslich
:st	—	blassorange	—	weisse, faserige Masse
ssig	—	tiefbraun	—	schmierig-weissgelb
›sig	—	blassgelb	—	rosaflüssig
arr	gelbbraun	dunkelbraun	gelb	schmierig-orange
nten n	—	grün in Roth übergehend	ebenso	orange, unten braun
:rig- ›s	—	braunroth	—	schmierig-blassroth
n- erig	grün	grün ins Schwarze ziehend	grün	schmierig-braun
issig	grünlich-braun	ebenso	gelbgrün	flüssig-orange
ig	—	braun	—	flüssig-braun
üssig	—	braun	blassgelb	schmierig-gelbbraun
›ig	dunkelroth	ebenso	ebenso	flüssig-orange
ıso	ebenso	ebenso	gelb	ebenso

ıd, trocknet dieselbe und zieht mit Petroleumäther aus. Wäh-
pson alkoholische Kalilauge zur Verseifung empfohlen hatte,
:ner[1]) Natron, weil Natronseife sich weniger leicht trocknen
iseife, und verfährt dann folgendermaassen:
atrium hydricum purum werden in 85 ccm Wasser gelöst
iss in 730 g siedend heissen Alkohol eingegossen. 10 g Oel
nem 300 ccm fassenden Kolben mit 50 ccm der alkoholischen
ʒ 15 Minuten auf einem Wasserbade gekocht und mit 5 g
atriumbicarbonat versetzt, um das überschüssig verwendete
Carbonat überzuführen. Die Lösung giesst man in eine
bdampfschale, in welcher sich 200 g reiner trockner Sand

kgl. techn. Versuchsanst. 1885, S. 6.

befinden, und erwärmt auf einem Wasserbade so lange unter Um… bis der Geruch nach Alkohol vollständig verschwunden ist. Die … warme Masse bringt man möglichst vollständig in einen Glascylin… 500 ccm mit Stöpsel, setzt nach dem Erkalten 300 ccm unter 10… siedenden Petroleumäther hinzu und schüttelt einige Zeit. Dann … man den Aether durch ein trocknes Filter in einen trocknen K… filtriren und destillirt 150 ccm des Filtrats in einer Destillirblase. … Rückstand in derselben bringt man mit wenig Petroleumäther auf … kleines Uhrglas und trocknet auf einem Wasserbade bis zum Versch… den des Petroleumgeruchs. Der Rückstand stammt aus 5 g Oel … besteht aus Mineralöl oder Harzöl. Um zu unterscheiden, welches … beiden vorliegt, kann man einmal das optische Verhalten dieser … benutzen — Harzöle drehen die Polarisationsebene des Lichtes … nach rechts, Mineralöle wirken wenig oder gar nicht auf dieselbe ein … oder auch das Verhalten gegen ein Gemisch aus 10 Vol. Alkohol … 0,8182 spec. Gew. bei 15,5°) und 1 Vol. Chloroform. Nach Finke… löst sich Harzöl beim Schütteln mit dem 10fachen Vol. eines so… Gemisches, während sich Mineralöle selbst beim Schütteln mit … 100fachen Volum dieses Gemisches nicht auflösen.

Verfälschung der wichtigsten Oele und Fette. *Rüböl.* … Hauptverfälschung für Rüböl ist jetzt Harzöl. Letzteres lässt … leicht durch die Verseifungsprobe nachweisen. Absichtliche Verfälsch… des Rüböls mit anderen fetten Oelen sind bei dem billigen Preise … selben ausgeschlossen; wohl aber kommen in Folge Nachlässigkeit … Oelmüller zuweilen mit Leinöl verunreinigte Rüböle im Handel … Eine solche Verunreinigung lässt sich leicht durch Bestimmung der … zahl der abgeschiedenen Fettsäuren feststellen. Die Fettsäuren … Leinöl haben nach Morawski und Demski eine Zahl von 155,2 … 155,9, die Fettsäuren aus Rüböl eine solche von 96,3 bis 99,02.

Olivenöl. Dasselbe ist sehr vielen Verfälschungen, die sich … schwer nachweisen lassen, ausgesetzt. Die am häufigsten gebrau… Verfälschungsmittel sind das Sesamöl und das Baumwollsaatöl. … der grossen Anzahl von Methoden, welche zur Prüfung des Oliv… vorgeschlagen sind, können wir hier nur die wichtigsten anfü… Calvert mischt Salpetersäure von 1,33 und Schwefelsäure von 1,… specif. Gew. zu gleichen Raumtheilen und setzt 1 Vol. dieser Misch… zu 5 Vol. des Oels. Nur Oliven-, Mohn- und Wallnussöl bleiben d… dieses Reagens ungefärbt, daher kann man jedes andere diesen zuge… Oel erkennen, namentlich Sesamöl, welches grün wird. Von letzt… sollen sich auf diese Weise noch 10 Proc. im Olivenöl nachweisen las… E. Baudouin ²) weist die Gegenwart von Sesamöl dadurch nach, dass …

———

[illegible] kgl. techn. Versuchsanst. 1888, S. 18.

[illegible] d. das chem. Grossgew. 1878, S. 771.

Oel mit 1 ccm Salzsäure von 22° B., in der zuvor 1/2 bis 1 dg Zucker löst sind, einige Minuten tüchtig schüttelt und dann absitzen lässt. Salzsäure scheidet sich ab und färbt sich allmälig rosa, und zwar oder weniger intensiv, je nach dem Gehalt an Sesamöl; übersteigt letztere 10 Proc., so nimmt das Oel dieselbe Farbe an. Dem Olivenöl engtes Erdnussöl soll schon bei + 8° C. sandartige Körnchen en, während reines Olivenöl erst bei 4° C. Körnchen ausscheidet. Baumwollsaatöl will W. Rödiger[1]) nachweisen, indem er das htige Oel mit Natronlauge verseift und die erhaltene, möglichst e Seife mit Benzin extrahirt; bei Gegenwart von Baumwollsaatöl sich nach Verdampfung des Auszuges goldgelbe Tropfen, weil das wollsaatöl geringe Mengen eines unverseifbaren Oeles enthält. War das zur Versetzung verwandte Baumwollsaatöl sehr sorgfältig rt, so ist auf eine Nachweisung in eben angegebener Weise nicht hnen, da dasselbe von dem unverseifbaren Oel sehr wenig oder nichts t. — G. A. Buchheister[2]) setzt zu etwa 10 g des zu untersuchenden 8 g eines völlig erkalteten Gemisches von gleichen Theilen gewöhn- Schwefelsäure und Salpetersäure und schüttelt tüchtig um. Reines öl zeigt dann eine weisse Farbe mit einem Stich ins Grünliche, öl eine grasgrüne, Baumwollsamenöl eine etwas hellere Farbe. Trennung der beiden Flüssigkeiten erscheint reines Olivenöl fast ändert, Baumwollsamenöl klar braun, Rüböl mehr rothbraun und gefärbt. Auf diese Weise können noch 10 Proc. Baumwollsamenöl ivenöl nachgewiesen werden. — Zechili[3]) mischt 5 ccm des zu suchenden Oeles mit 10 ccm reiner Salpetersäure von 1,4 specif. schüttelt um und überlässt dann das Gemisch 5 bis 6 Minuten sich dabei nimmt reines Olivenöl eine schwach grünlich braune Färbung lblichem Reflex an, reines Baumwollsamenöl wird intensiv kaffee-, fast schwarz, eine Mischung beider zeigt mittlere Färbung. Bei eichenden Versuchen müssen genau dieselben Bedingungen und die ngen nach genau gleichen Zeitintervallen beobachtet werden, da arbe des Olivenöles beim Stehen nachdunkelt. — Zur Prüfung des öles auf Reinheit ist von grossem Werth die Bestimmung der Jod-. Dieselbe ist für Olivenöl nach Hübl 82,8, für die Fettsäuren aus öl nach Demski und Morawski 86,1.

Die Reinheit und Tauglichkeit des Olivenöles für die Türkisch-färberei prüft E. Kopp[4]) nach folgendem Verfahren, welches sich ie schnelle und vollständige Umwandlung des Oleïns im Olivenöl in und farbloses Elaïdin stützt. Man giesst in ein Reagensglas 9 Vol. untersuchenden Oeles und hierauf 1 Vol. gewöhnliche Salpeter-

1) Chem. Ztg. 1881, S. 623.
2) Chem. Ind. 1881, S. 424.
3) Moniteur scientifique, Mai 1882; Seifenfabrikant 1882, S. 411.
4) Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. 5. Aufl. Carl Stahlschmidt, Leipzig 1879.

lassen, der keinesfalls unter 40° C. liegen darf. Nach Mayer[1]) kom- n auch Verfälschungen mit destillirtem Wollfett vor. Dieses lässt h in Folge seines Cholesteringehaltes leicht nachweisen. Man verseift Talg mit Kalilauge und schüttelt die erhaltene Seife mit Aether aus. ser nimmt das Cholesterin auf und lässt es beim Verdunsten zurück. ch Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid wird dann eine violette bung hervorgerufen.

Wachs. Das Bienenwachs wird häufig verfälscht; hauptsächlich en dazu Pflanzenwachsarten, Ceresin, Paraffin, Stearin, lg, Harz, Thon, Ziegelmehl, Schwerspath, Gyps, Erbsen- hl, Wasser. Zur Prüfung des Wachses benutzt man die Be- mung des specifischen Gewichts, des Schmelzpunktes und des seifswerthes.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts kann man sehr infachen durch die von Hager empfohlene Schwimmprobe[2]). es Wachs hat ein specifisches Gewicht von 0,955 bis 0,965, weisses 0,965 bis 0,975. Man bringt nun kleine Stückchen Wachs auf ver- nten Weingeist, der ungefähr das angegebene specifische Gewicht hat. ch Zugeben von Wasser oder Weingeist kann man die Flüssigkeit leicht auf die Eigenschwere des Wachses bringen, so dass letzteres sanftem Schütteln weder ein Bestreben zeigt aufwärts zu steigen, h zu Boden zu gehen. Das specifische Gewicht von Wachs mit eren Fettstoffen entspricht übrigens nie dem Verhältnisse der specifi- en Gewichte derselben. So hat eine Mischung aus gleichen Theilen arin von 0,835 und Wachs von 0,960 specif. Gew. nach Hager ein cif. Gew. von 0,973, während es nach der Berechnung 0,948 sein ste. Aehnlich verhält es sich mit dem Schmelzpunkte der Wachs- chungen und sind daher Schmelzpunktbestimmungen in den sten Fällen zwecklos. Ein Gemisch von weissem Wachs mit 10 Proc. lg schmilzt bei 64°, mit 13 Proc. Talg bei 63°, aus gleichen Theilen ssem Wachs und japanischem Wachs bei 63 bis 64°, aus gleichen ilen weissem Wachs und Stearinsäure bei 64 bis 65°, während reines sses Wachs ebenfalls bei 64 bis 65° schmilzt.

Von grossem Werth für die Prüfung von Wachs ist die zuerst von . Becker empfohlene Verseifungsprobe. Sie beruht darauf, dass zum Verseifen von 1 g Substanz erforderliche Menge KOH bei den chiedenen Wachsarten und Surrogaten sehr verschieden ist. Nun rde es allerdings leicht möglich sein, durch Zusammenmischen ver- edener wachsartiger Stoffe Zusätze herzustellen, welche einen gleichen seifungswerth wie Bienenwachs haben; anders gestaltet es sich aber, nn man, wie Hübl[3]) vorschlägt, nicht nur die Gesammtmenge des

1) Dingl. pol. Journ. **247**, S. 305.
2) Pharm. C. 1879, S. 133.
3) Dingl. pol. Journ. **249**, S. 338.

Aus Hübl's Untersuchungen gehen für Bienenwachs und Wachs-
trogate folgende Zahlen hervor:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verseifzahl	Verhältnisszahl
panwachs [1]	20	200	220	10
rnaubawachs	4	75	79	19
lg	4	176	180	44
arinsäure	195	0	195	0
rz	110	1,6	112	0,015
utrale Stoffe . . .				
raffin	0	0	0	0
resin				
bes Bienenwachs . . .	20	75	95	3,75

Man hat daher bei Untersuchung des gelben Bienenwachses nach
er Methode folgende Betrachtung anzustellen:

1. Erhält man Zahlen, welche zwischen den Grenzen liegen: 19 bis
73 bis 76, 92 bis 97 bezw. 3,6 bis 3,8, so hat man es, vorausgesetzt,
s auch die physikalischen Eigenschaften entsprechen, mit reinem,
erfälschtem Bienenwachs zu thun.

2. Liegt die Verseifungszahl unter 92, ist dabei die Verhältnisszahl
richtige, so ist ein inactiver Körper (z. B. Paraffin) beigemischt. Ein
enwachs des Handels gab folgende Zahlen: 18,0, 66,5, 85,0, bezw.
, aus welchen mit voller Sicherheit auf einen etwa 10 procentigen
resinzusatz geschlossen werden konnte.

3. Erscheint die Verhältnisszahl grösser als 3,8, so ist ein Zusatz
s Japan-, Carnaubawachs oder Unschlitt höchst wahrscheinlich. Ist
bei die Säurezahl gedrückt, so dürfte Japanwachs ausgeschlossen sein;
ist dann Carnaubawachs oder Unschlitt vorhanden, was sich aus der
therzahl mit ziemlicher Sicherheit erkennen lässt.

4. Ist schliesslich die Verhältnisszahl kleiner als 3,6, so muss
arinsäure oder Harzzusatz angenommen werden.

Endlich ist es klar, dass auch auf den gleichzeitigen Zusatz eines
ctiven und activen Stoffes durch Betrachtung und Vergleichung der
hlen geschlossen werden kann.

Die angeführten Methoden sind zur Untersuchung von Wachs aus-
chend; doch mögen hier noch einige einfache Prüfungsmethoden folgen,
beim Handel mit Wachs üblich sind. Ein mit Wasser versetztes
chs erscheint trübe und matt von Farbe, an den Ecken nicht durch-
einend, beim Zerschlagen bemerkt man Wassertröpfchen auf dem
ch. Hält man ein Stückchen solchen Wachses über ein brennendes
ht, dass es in Tropfen abfällt, so wird dies nicht ruhig, sondern

---

[1]) Das Japanwachs scheint wie alle Glyceride bezüglich des Säuregehaltes
utenden Schwankungen unterworfen zu sein; so schwankten die Säure-
en dieses Pflanzenfettes zwischen den Grenzen 15 bis 24. In gleicher Weise
te Talg Schwankungen von 2 bis 7.

ethode ist aber nur dann anwendbar, wenn das zu untere Fett nicht grössere Mengen freie Fettsäuren enthält, wie es bei Palmöl vorkommt. In letzterem Falle ist es nothwendig, stimmung der freien Fettsäuren vorzunehmen und mit Hülfe dereine Correctur anzubringen. (Das Zulkowsky'sche Verfahren it anwendbar bei Fetten, welche Verbindungen der höheren Alko-Myricylalkohole etc. mit Fettsäuren enthalten, Fette, welche bei earinfabrikation nicht leicht in Frage kommen.)

'erfahren von Fox. Eine genaue Methode zur Bestimmung des rins beruht auf der Oxydation desselben durch Kaliumpermanganat ark alkalischer Lösung zu Oxalsäure und Kohlensäure. Das Ver-n ist zuerst von Ed. Fox[1]) empfohlen worden.

Seine Vorschrift lautet: Zum Nachweise des Glycerins werden 5 g Oeles in gewöhnlicher Weise verseift und die Seife durch Salzsäure tzt, worauf nach einigem Stehen die saure, das Glycerin enthaltende igkeit von den unlöslichen Fettsäuren abfiltrirt wird. Die Glycering wird stark alkalisch gemacht und darauf mit Krystallen von mpermanganat versetzt, bis die Flüssigkeit hellroth bleibt. Zur tzung des überschüssigen Permanganats wird dann etwas Natrium-t zugegeben, von dem Manganoxyd abfiltrirt, das Filtrat mit Essig- angesäuert und bis nahe zum Sieden erhitzt; schliesslich ver- man die Lösung mit Chlorcalcium. Wird hierdurch ein weisser rschlag gebildet, so war Glycerin zugegen; dasselbe zersetzte sich im der Gleichung $C_3H_8O_3 + 3O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$. Calciumoxalat kann durch Glühen in Carbonat übergeführt werden; Thle. des letzteren entsprechen 92 Thln. Glycerin.

R. Benedict und R. Zsigmondi[2]), welche das Verfahren von x geprüft haben, fanden, dass die Reaction nur dann quantitativ ver-ft, wenn man in stark alkalischer Lösung oxydirt und das Perman-at bei gewöhnlicher Temperatur hinzufügt. Sie nehmen bei einer cerinbestimmung so viel Fett, dass darin ungefähr 0,2 bis 0,3 g Gly-in enthalten sind, von den gewöhnlichen Fetten somit 2 bis 3 g, von erinarmen bis zu 10 oder 20 g.

Das Fett wird mit Kaliumhydroxyd und ganz reinem Methylalkohol[3]) eift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem ser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann rmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei

[1]) The oil and colourmans journal, 1884, S. 1404.

[2]) Chem. Ztg. 1885, S. 975.

[3]) B. und Z. verwenden Methyl- und nicht Aethylalkohol zur Verseifung Fette, weil der letztere bei gewissen Concentrationen und einem bestimmten aligehalte der Lösung durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt wird. entstehen dadurch Fehler, die um so grösser sind, je mehr Alkohol die beim Eintrocknen zurückhält. Ein wiederholtes Eindampfen mit kleinen gen Wassers, um die letzten Reste des Alkohols zu vertreiben, ist aber zu neiden, um keinen Verlust an Glycerin zu erleiden.

len des Calciumoxalats verwendet. Letzteres wird mit verdünnter lsäure zersetzt und mit Chamäleon titrirt.

strieb. Der Verseifungsprocess bedarf der Controle, da sowohl sogenannten sauren Verseifung wie bei der Verseifung im Hochpparat (Autoclave) mit wenigen Procenten Kalk leicht grössere eringere Mengen Neutralfett der Zersetzung entgehen und die in ettsäuren verbleibenden Neutralfette bei späteren Operationen zu sten Anlass geben. Den Autoclaven versieht man, um Proben n zu können, an der Seite mit einem kleinen Hahn. Den Gehalt eutralfett kann man ermitteln, indem man, wie Hausamann [1]) eschlagen hat, die in der verseiften Masse enthaltenen Fettsäuren h Titration bestimmt. Hat man eine alkoholische Lösung von Fetten und Neutralfett und giesst tropfenweise Alkali hinzu, so wird die freie Fettsäure gebunden und das Neutralfett bleibt unverändert; t man aber gleich einen Ueberschuss von Alkali hinzu, so zersetzt das Neutralfett und verbindet sich mit dem Alkali. Fügt man also der fraglichen Masse eine Alkalilösung von bestimmtem Gehalt bis Neutralisation, so misst man hierdurch nur die Fettsäure. Da aber Fettsäuren der Stearinfabrikation ein Gemenge dreier resp. zweier chiedener Säuren sind, so wird man, ohne das Verhältniss zwischen n Säuren zu kennen, die titrirte Fettsäuremenge nicht in Zahlen rücken können. Man muss deshalb erst das Mischungsverhältniss tellen, indem man die zu untersuchende Masse einer vollständigen eifung unterwirft und dann das Moleculargewicht der Mischung h Titration bestimmt. Hat man die Masse ein und derselben Automoperation in verschiedenen Phasen zu untersuchen, so braucht man Ermittelung des Moleculargewichtes nur einmal vorzunehmen, da Verhältniss der Fettsäuren unter sich dasselbe bleibt und auch kein l vorliegt anzunehmen, dass die Spaltung sich nicht auf alle drei nässig erstrecke.

zeugniss. Stearin. Dieses Hauptererzeugniss der Stearinprüft man nach einer der im Früheren angegebenen Schmelzestimmungsmethoden.

das Stearin zuweilen mit Neutralfetten, namentlich Cocosöl, t Paraffin versetzt wird, so hat man auch auf solche Zusätze merksamkeit zu richten. Doch ist es, wenn dieselben ein geass nicht überschreiten, häufig nicht möglich, mit Sicherheit , ob eine Fälschung vorliegt, da Stearin sowohl geringe Mengen e wie auch dem Paraffin ähnliche Kohlenwasserstoffe enthalten ere in Folge unvollkommener Verseifung, letztere wenn es e Verseifung und Destillation gewonnen ist. Das Paraffin

fabrikant, 1881, S. 111.

ist durch seine Unverseiflichkeit nachzuweisen; die **Neutralfette** l[a] sich nach der Methode von Hausamann bestimmen. Da im St[earin] nur zwei Fettsäuren vorhanden sind, so ergiebt sich aus der Titr[ation] auch das Mischungsverhältniss beider. Ein Stearin, welches z. B. Moleculargewicht von 274,7 hat, entspricht einem Verhältniss von u[nge]fähr 67 Thln. Stearinsäure und 33 Thln. Palmitinsäure, wie aus folge[nder] Tabelle ersichtlich ist:

Palmitinsäure		Stearinsäure		Mittleres Moleculargewicht
100	256,0	—	—	256,0
90	230,4	10	28,4	258,8
80	204,8	20	56,8	261,6
70	179,2	30	85,2	264,4
60	153,6	40	113,6	267,2
50	128,0	50	142,0	270,0
40	102,4	60	170,4	272,8
30	76,8	70	198,8	275,6
20	51,2	80	247,2	278,4
10	25,6	90	255,6	281,2
—	—	100	284,0	284,0

Oleïn (Oelsäure). Im Handel unterscheidet man saponifici[rtes] und destillirtes Oleïn; letzteres steht niedriger im Preise. [Zur] Untersuchung dieser beiden Sorten wird empfohlen, eine Prob[e mit] salpetriger Säure zu behandeln; die saponificirte Oelsäure soll in F[olge] der Bildung von Elaïdinsäure fest werden, die destillirte nicht. Doc[h ist] hierbei zu bemerken, dass gegenwärtig die Unterscheidung destillirtes [und] saponificirtes Oleïn jede Bedeutung verloren hat, da ein grosser Theil [des] im Handel vorkommenden sogenannten saponificirten Oleïns destilli[rt] ist, welches sich auch in nichts von dem aus der Kalkverseifung her[vor]gegangenen unterscheidet. Dass das destillirte Oleïn in Misscredit kommen ist, hat seinen Grund darin, dass früher, als man die Fett[e vor] der Verseifung längere Zeit mit grösseren Mengen concentrirter Schw[efel]säure behandelte, sich im Destillat stets grössere Mengen unverseifb[arer] Verbindungen fanden. Auch heute noch kommen im Handel destil[lirte] Oleïne vor, die grössere Mengen unverseifbarer Verbindungen entha[lten.] Solche Oleïne sind natürlich für die Seifenfabrikation von gerin[gem] Werth und nur sie werden gewöhnlich als destillirte bezeichnet. [Das] beste Mittel zur Prüfung des Oleïns besteht darin, dass man das[selbe] auf einen Gehalt an nicht verseifbaren Verbindungen untersucht. [Dies] wird ebenso ausgeführt, wie es bei der Untersuchung von Fetten [auf] einen Gehalt an Mineralöl geschildert ist.

Glycerin. Dasselbe wird von den Stearinfabriken in einer Co[ncen]tration von 24 bis 30° B und mehr oder weniger dunkelbraun ge[...]

a Handel gebracht. Es ist zu untersuchen auf Kalk, Schwefelsäure, und auf seine leichtere oder schwerere Entfärbbarkeit durch [illegible]enkohle.

4) Glycerin.

Uebersicht. Die Glycerinraffinerie wird entweder durch Behand-[illegible] des Glycerins mit Knochenkohle ausgeführt (raffinirtes Glycerin) durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (destillirtes [illegible]erin). Ausser farblosem destillirten und raffinirten Glycerin [illegible]en im Handel auch halbraffinirte Sorten vor, die meist dadurch [illegible]stellt werden, dass man das Glycerin nur kurze Zeit mit Knochen-[illegible] in Berührung lässt, zuweilen aber auch dadurch, dass man den [illegible]stoff zum Theil mit essigsaurem Blei niederschlägt. — Wie die [illegible]rsuchung des Rohstoffs zu erfolgen hat, ist bereits oben behandelt.

Erzeugniss. Das gereinigte Glycerin ist zu prüfen auf einen [illegible]lt an Kalk, Schwefelsäure und Chlor, sowie auf Geruch und Ge-[illegible]ack. Raffinirtes Glycerin enthält stets wenigstens Spuren von den [illegible]gebenen fremden Stoffen; dagegen darf destillirtes, chemisch [illegible] Glycerin weder auf Zusatz von Ammoniak und Ammonoxalat noch Salpetersäure und Silbernitrat eine Trübung geben; auch darf es in [illegible]lachen Hand gerieben nicht riechen und bei Zusatz von Silbernitrat nicht färben.

Man findet vielfach angegeben, dass Glycerin häufig mit Zucker [illegible]st werde; dem Referenten ist in seiner langjährigen Praxis eine [illegible] Fälschung nicht vorgekommen, und müssen wir bezweifeln, dass [illegible]utigen Glycerinpreisen solche überhaupt stattfinden. Nachzuweisen [illegible]ein Gehalt an Zucker einmal durch die optische Probe, dann auch [illegible] Schütteln mit Chloroform, in welchem Rohr- und Traubenzucker [illegible]ich sind und sich krystallinisch am Boden ausscheiden, während Wittstein's Beobachtung das Glycerin zuerst in Chloroform sich [illegible]ilt, dann über demselben schwimmt.

[illegible]ie halbraffinirten Glycerine sind auf einen Gehalt an Blei zu [illegible].

5) Seife.

Uebersicht. Rohstoff. (Fette, Oelsäure, Harz und Alka-[illegible].) Die Prüfung der Alkalien erfolgt in den grösseren Seifen-[illegible]iken jetzt gewöhnlich auf alkalimetrischem Wege; diejenige der [illegible]e ist nach den S. 354 ff. angegebenen Methoden auszuführen.

Betrieb. Das Zwischenproduct der Seifenfabrikation, di
werden gewöhnlich nur mit der Senkwage gemessen; häufig
von Wichtigkeit das Verhältniss vom kaustischen Alkali zu
sauren zu bestimmen. Man ermittelt dies, indem man zu
Titration den Gesammtalkaligehalt feststellt und dann nach Al
des kohlensauren Alkalis mit Chlorbaryum mit der abfiltrirte
keit eine nochmalige Titration vornimmt. — Das Seifesie
wird nirgends durch chemische Reactionen controlirt; die
erfolgt vielmehr durch Proben, die ganz auf empirischen Gr
beruhen.

Das Abfallproduct der Seifensiedereien, die Un
von den Kernseifen, wird neuerdings mit zur Glycerin
benutzt. Eine Bestimmung des Glyceringehaltes dieser Laug
halb häufig nothwendig. H. Flemming verfährt dabei in
Weise[1]: Zuerst wird das specifische Gewicht der Lauge besti
mittelst einer Pipette 25 ccm abgemessen und mit verdünnter
säure neutralisirt. Hierdurch wird freies Alkali abgestumpf
etwa gelöste Seife zersetzt. Nunmehr wird eine kleine Menge
zugegeben, um aus den etwa frei gewordenen Fettsäuren
Kalkseifen zu bilden und dann auf dem Wasserbade möglichs
gedampft. Es resultirt eine ziemlich harte Masse, die nur
Alkohol, der etwa 33 Vol.-Proc. Aether enthält, extrahirt w
Extraction wird so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen de
mit Kupfervitriol und kohlensäurefreier Kali- oder Natronla
mehr eine dunkelblaue Färbung sondern einen hellblauen Ni
geben. Diese Reaction lässt erkennen, dass der alkoholisch
kein Glycerin mehr enthält. Man dampft denselben nun
Wasserbade ein, bringt die Substanz, nachdem sie eine syrupa
sistenz erlangt hat, noch einige Zeit bei 115° C. in den Trock
und wägt alsdann. Ein constantes Gewicht ist nicht zu errei
sich fortwährend etwas Glycerin verflüchtigt; man muss sich
schränken, das Trocknen zu unterbrechen, wenn kein Alkoholge
wahrnehmbar ist und die Flüssigkeit beim Schwenken des Gef
mehr aufschäumt. Der alkoholische Glycerinextract hat leider
schaft, Kochsalz in erheblichen Mengen zu lösen, und deshalb
erlässlich, den Aschengehalt des aus dem Trockenschranke k
Productes zu bestimmen, welcher durchschnittlich 10 Proc. vom
gewichte beträgt und selbstredend in Abzug zu bringen ist.
solche Methode nur als eine höchst unvollkommene bezeichn
kann, liegt auf der Hand, auch ist es klar, dass die Fehlerque
mehr ins Gewicht fallen müssen, je ärmer die zu untersuchende
Glycerin ist; bei hochgradigen Producten indess liefert sie für d
betrieb genügend genaue Resultate.

[1]) Seifenfabrikant, 1882, S. 172.

Handelt es sich um eine genaue Bestimmung des Glycerins in der ...rlauge, so verfährt man nach dem S. 375 angegebenen Verfahren ... Benedict und Zsigmondy.

... **Erzeugniss. Seifen.** *Uebersicht.* Die Seifen des Handels ...en als Kali- oder Schmierseifen und als Natron- oder harte ...en unterschieden. Letztere sind entweder Kern- oder Leimseifen. Leimseifen pflegen wasserhaltiger zu sein als die Kernseifen und ...ögen leichter und mehr fremde Beimengungen aufzunehmen. Dem ...nstoffhaltigen Bestandtheile nach lassen sich zwei Gruppen unter...den: Fettseifen und Harzseifen; doch kommen reine Harzseifen ...als vor, da sich in den Seifen des Handels immer nur ein Theil des ...s durch Harz ersetzen lässt.

Die Seifen werden vielfach verfälscht und sind deshalb, sowie weil manche Industriezweige an die zu verwendenden Seifen be...te Anforderungen stellen, häufig Gegenstand der Untersuchung. ...ner solchen kommen in Betracht:

1. Der Wassergehalt, 2. das Verhältniss von Fettsäure zum Alkali...t, 3. die Natur des Alkalis und der Fettsäure resp. des Harzes, ...r Glyceringehalt und 5. die absichtliche Beimengung fremder orga...er oder unorganischer Substanzen.

Bestimmung des Wassergehalts. Dabei ist vor allem ...uf zu achten, dass man eine richtige Durchschnittsprobe ...t. Man hat zu berücksichtigen, dass der Wassergehalt der äusse... Theile niedriger ist als der der inneren. Man hat deshalb von harten Seifenstücken dünne Querschnitte und bei den Schmier... Proben aus der Mitte des Fasses zu nehmen. Zur Bestimmung ...Wassergehaltes wird dann die harte Seife fein geschabt und bei ...r Temperatur von 110° C. getrocknet. Hierbei ist zu bemerken, ... die Seife die letzten Wassertheile nur schwierig abgiebt und ... schnell wieder Feuchtigkeit anzieht. Es ist deshalb empfohlen ...en, die Seife in heissem absoluten Alkohol zu lösen, mit einer abge...nen Menge ausgeglühten Sand zu mischen, den Alkohol im Wasser... zu verdunsten und schliesslich die Seife bei 100 bis 105° C. zu ...nen.

Es ist auch vorgeschlagen, die Seife auszusalzen. Man trägt die ...wogene Probe in eine gesättigte Kochsalzlösung ein und erhitzt ... Sieden. Die Seife ballt sich dann zu einer festen, wasserarmen ...e zusammen, die nach dem völligen Austrocknen gewogen werden ... Der Gewichtsverlust ergiebt den ursprünglichen Gehalt an ...tigkeit sowie an fast allen Beimengungen. Diese Methode kann ...ch nicht auf Genauigkeit Anspruch machen, da das Verhalten der ...en aus den verschiedenen Fetten gegen Salzlösung ein sehr verschie...es ist.

Bestimmung des Fettsäuregehalts[1]. Man entnimmt 6 10 g Seife, theils aus dem Innern der Stücke, wo mehr Feuchtigkeit handen, theils von dem mehr ausgetrockneten Rande, um dem mittl Feuchtigkeitsgehalt näher zu kommen, übergiesst sie in einer Porzell schale mit ihrem 20- bis 30fachen Gewicht zwölffach verdünnter Schwef säure und erwärmt sie so lange, bis das klare Fett obenauf schwim Das Fett von Oelseifen scheidet sich rascher aus als das von Talgseif ersteres ist sehr schwierig ohne Verlust von der darunter befindlich Flüssigkeit zu trennen, da es nicht vollkommen erstarrt. Man hilft durch Zusatz von etwa 6 bis 10 g einer genau abgewogenen Menge gut getrockneten, weissen Wachses oder von Stearinsäure, welche dem Fett zusammengeschmolzen werden. Die Masse stellt dann zusammenhängende, nach dem Erkalten harte Scheibe dar, die mitt eines Spatels sich von der Flüssigkeit und der Wand der Schale abheben lässt. Man legt den Kuchen auf ein Filter und wäscht ihn destillirtem Wasser so lange ab, als dieses noch Schwefelsäure aufni d. h. die Reaction mit Baryumchlorid zeigt. Das Trocknen des F kuchens geschieht unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Schwef säure (am besten, jedoch nicht nothwendigerweise, unter einer Luftpum bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Vom Gesammtgewicht des Kuch wird zunächst das des zugesetzten Wachses oder der Stearinsäure ab zogen. Der Rest stellt das Hydrat der Fettsäure oder Fettsäuren, man nicht mit Harzseifen zu thun hatte, dar. Die Stearinsäure-, Palm säure- und Oelsäurehydrate haben einen nahezu gleichen Wasserg der zu vorliegendem Zwecke genau genug zu 3,25 Proc. angenom werden kann. Von dem gefundenen Gewicht werden daher 3,25 P in Abzug gebracht, den Rest führt man als Fettsäure in der Analyse (Bei vielen Seifenanalysen geschieht dies nicht, sondern man stellt Fett als Hydrat in die Analyse, ein Umstand, auf den bei Beurtheil der Resultate zu achten ist.)

Die Frage, aus welchen Fetten eine Seife hergestellt ist meist schwer, häufig gar nicht zu bestimmen, und zwar des weil die Seifen gewöhnlich nicht aus einem Fette allein, sondern oft aus Mischungen verschiedener Fette gesotten sind. Anhaltspu geben die Bestimmung des Schmelzpunktes, des Verseifung werthes und der Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren. D Bestimmung des Verseifungswerthes lässt sich z. B. ermitteln, ob einer Seife grössere Mengen Palmkernöl oder Cocosöl verwandt sind.

Gehalt an (unverseiftem) Fett. Dieses lässt sich bestim indem man die bei 100° C. gut getrocknete Seife (Schmierseife wird mit Sand gemischt) mit Petroläther von 0,68 spec. Gew. extrahirt; ...im Verdampfen des Extractionsmittels verbleibende Rückstand d

Bolley, Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen. 4. A

ıverseifte Fett dar. Die Angabe, dass freies Fett durch den Griff eigt werde, indem die Seife sich fettig anfühle, ist nicht zutreffend, B. neutrale Kernseifen, zu denen Baumwollsaatöl mit verwandt e, diesen „fettigen Griff" ebenfalls besitzen.

Bestimmung des Harzgehaltes. Ob eine Seife Harz enthält, eistens schon am Geruch derselben zu erkennen, wenn auch nicht r an dem trockenen Seifenstück, so doch beim Waschen mit dem-; schwerer ist es, den Harzgehalt quantitativ zu bestimmen. Von verschiedenen, für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden ist geeignetste die von Gladding empfohlene und von A. Grittner und ilasi [1]) verbesserte, welche sich auf die verschiedene Löslichkeit der rverbindungen der Fettsäuren und Oelsäuren einerseits und des es andererseits in Aether gründet. Wenn man nämlich eine harzge Seife in circa 80 procentigem Alkohol löst, die Lösung, falls sie r ist, mit Ammoniak neutralisirt und mit einer alkoholischen Lösung salpetersaurem Calcium versetzt, so scheidet sich, wie bekannt, rinsaures, palmitinsaures und ölsaures Calcium aus. Stearinsäure Palmitinsäure werden hierdurch gänzlich gefällt, während ein Theil lsauren Calciums und die Gesammtmenge des Harzes in der Lösung en. Wenn man jetzt das Filtrat mit salpetersaurem Silber versetzt hinlänglich verdünnt, so scheiden sich Oelsäure und Harz als Silberaus. Die Trennung des Harzes von der Oelsäure geschieht jetzt h Aether, welcher das harzsaure Silber mit Leichtigkeit, von dem ren Salze aber nur sehr wenig löst. Das Silbersalz des Colophoniums eiss, in Wasser unlöslich, in einigermaassen starkem Alkohol leicht ch. In Aether löst es sich sehr leicht. Das ölsaure Silber wird Aether schwer aufgenommen, und zwar lösen 100 ccm Aether eine ntität ölsaures Silber auf, welche 16 mg Oelsäure entspricht.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes verfährt man nun folgenmaassen: Man wägt 1 bis 2 g von der Seife ab und löst sie unter ärmen in ca. 80 procentigem Alkohol (5 Vol. rect. Alkohol und 1 Vol. ser) auf. Wenn die Lösung sauer ist, so wird mit Ammoniak neuirt. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit einer 10 procentigen holischen Lösung von salpetersaurem Calcium im Ueberschuss, lässt lten und filtrirt. Das Filtrat geht zunächst trübe durchs Filter, alb die zuerst übergehende Flüssigkeit wieder aufs Filter gebracht l. Nachdem der Niederschlag einige Male mit 80 procentigem Alkohol aschen wurde, wird er in einem geräumigen Kolben mit Silbernitratng im Ueberschuss versetzt und mit dem dreifachen Volumen Wasser ünnt. Nach einigem Schütteln sammelt sich der Niederschlag, wenn ug Silberlösung zugesetzt war, an der Oberfläche der Flüssigkeit, l die Lösung ist ziemlich klar. Es wird filtrirt und der Niederschlag kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure

[1]) Chemiker Zeitung, 1886, S. 325.

menöles bedingenden und bei höherer Temperatur destillirenden andtheilen gesondert werden. Den specifischen Charakter eines Oeles ingt gewöhnlich der Sauerstoff enthaltende Oelbestandtheil. Die rikanten ätherischer Oele haben daher mehrere, den Zwecken der fümerie und der Herstellung von Genussmitteln dienende ätherische von dem werthlosen Terpenbestandtheile zu befreien und sie gleich- in concentrirter Form zu erhalten gesucht. Carvol ist z. B. das von ven (Terpen) befreite Kümmelöl. Diese concentrirten Oele sind t nur reiner und angenehmer im Geruch und Geschmack, klar und hter löslich in verdünntem Weingeist, sondern sie vertreten auch ein rfaches des gewöhnlichen ätherischen Oeles. In den Preislisten let man diese Oele als extrastarke, nicht trübende, patentirte, centrirte, höchst concentrirte Oele oder Essenzen bezeichnet.

Rohstoff. (Pflanzen und Pflanzentheile.) Eine Prüfung der Roh- e pflegt nicht statt zu finden, ausser dass vielleicht eine Probe- llation vorgenommen wird.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Die ätherischen Oele werden vielfach lscht. Die Verfälschungen bestehen hauptsächlich in Vermischung s theuren Oeles mit einem billigeren und mit Weingeist, seltener mit oroform und mit fetten Oelen. Zu diesen schon lange üblichen fälschungsmitteln ist neuerdings noch der oben als Terpen oder phen bezeichnete Kohlenwasserstoff gekommen, welcher bei Her- lung der concentrirten Oele abgeschieden wird.

Die Erkennung der Güte eines ätherischen Oels stützt sich in erster ie auf die physikalischen Eigenschaften desselben, namentlich auf be, Geruch und Geschmack. Das specifische Gewicht variirt zu sehr ist nicht immer ein ausreichendes Kriterium. Reagentien sind nur einigen wenigen Oelen anwendbar.

Geruch und Geschmack sind für jedes ätherische Oel so cha- teristisch, dass man in den meisten Fällen damit auskommt. Um auf Geruch zu prüfen, bringt man einen Tropfen des zu untersuchenden s in die trockene Handfläche und zerreibt ihn anhaltend mit der che der anderen Hand, wodurch der Geruch deutlicher hervortritt. den Geschmack zu bestimmen, wird ein Tropfen des Oeles mit 15 20 g destillirtem Wasser kräftig geschüttelt und die Mischung dann h die Zunge geprüft.

Verfälschungen. Eine Verfälschung mit fettem Oel (Mohnöl, usöl etc.) lässt sich in folgender Weise erkennen. Man giebt einen fen des Oeles auf Fliesspapier und setzt ihn dann der Wärme des rbades aus. Der Fleck aus reinem ätherischen Oele verschwindet ndig und ist auch nicht im durchfallenden Lichte wahrnehmbar. Gegenwart von Fettsubstanz scheint oft der Fleck, im auffallenden te betrachtet, verschwunden, nie aber im durchfallenden Lichte.

nden in einem ätherischen Oele einen Gehalt von 0,5 Proc. wasser-
m Weingeist zulässig erklären, so wäre die Tanninprobe dahin zu
ficiren, dass man 10 Tropfen des Oeles mit einer zwei Erbsen grossen
ge Tannin mischte und eine Stunde bei Seite stellte. In dieser Zeit
de der erwähnte Weingeistgehalt zu keinem Resultate führen.

Eine Verfälschung mit Chloroform lässt sich, wenn sie mässig ist,
h Geruch und Geschmack nicht immer bestimmt erkennen. In allen
en wird Chloroform das specifische Gewicht des Oeles bedeutend
hen. Man giebt in ein Reagensglas 15 Tropfen des fraglichen Oeles,
bis 90 Tropfen Weingeist und 30 bis 40 Tropfen verdünnte Schwefel-
re. Nachdem gut umgeschüttelt ist, giebt man 2 bis 3 Zinkblech-
itzel dazu und wärmt an, bis die Wasserstoffentwickelung lebhaft
sich geht. Nach nochmaligem Durchschütteln stellt man bei Seite
wärmt mehrmals an, wenn die Gasentwickelung schwächer wird.
es Anwärmen bei gleichzeitigem gelinden Schütteln der Flüssigkeit
d einige Male wiederholt. Nach Verlauf von 20 bis 25 Minuten ver-
t man die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum kaltem, destillirtem
ser, schüttelt kräftig durch einander und filtrirt durch ein mit Wasser
feuchtetes Papierfilter. Das Filtrat macht man mit Salpetersäure
k sauer und versetzt mit Silbernitratlösung. War Chloroform zu-
n, so erscheint eine Trübung oder ein Niederschlag von Silberchlorid.

Eine Verfälschung mit Benzol würde sich nur in den Oelen, welche
werer als Wasser sind, leicht verrathen. Seine Abscheidung geschieht
ch Destillation aus einem Glaskölbchen im Wasserbade. Das Destillat
d in einem Reagensglase mit einem gleichen Volumen Salpetersäure
1,500 spec. Gew. gelinde erwärmt. Eine zu heftig erfolgende
ction wird durch Kühlung in kaltem Wasser gemässigt, eine träge
wirkung durch gelindes Anwärmen (Eintauchen in warmes Wasser)
ndig gemacht. Hat die Mischung eine gelbe Farbe, so verdünnt
n sie mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, vermischt die decantirte
herlösung mit Weingeist und Salzsäure, giebt etwas Zink dazu und
t an einen lauwarmen Ort, um das gebildete Nitrobenzol in Anilin
zuführen. Nach geschehener Wasserstoffentwickelung neutralisirt
n mit Kalilauge, schüttelt um, nimmt die Aetherschicht ab, lässt diese
willig verdunsten und bringt zu dem Rückstande einige Tropfen Chlor-
lösung. War Benzol vorhanden, so tritt eine blauviolette Farben-
ction ein.

Die Verfälschungen mit Weingeist, Chloroform, Benzol werden
ntitativ bestimmt[1]), wenn man eine gewogene Menge des Oeles
inen Glaskolben giebt, so dass dieser zu etwa $^4/_5$ seines Rauminhaltes
füllt ist, und nach dem Aufsetzen eines winkelig gebogenen Glas-
res, dem ein Cylinderglas als Vorlage angefügt wird, im Wasserbade
tzt. Wenn der Abstand vom Niveau des Oeles bis zum Winkel des

---

1) Hager, Handb. d. pharm. Praxis, Ergzbd., Berlin 1883, S. 789.

Glasrohres, in welchem dieses sich abwärts neigt, z. B. 12 cm be
und der Kolbenhals bis hinauf zu seinem Winkel in einer Höh
7 cm ausserhalb der directen Einwirkung der Wärme des Wasser
ist, so destilliren nur jene Verfälschungen ab, nichts aber von
ätherischen Oele, dessen Dampf innerhalb jener Höhe von 7 cm
Verdichtung erleidet und in das Oel zurückfliesst. Das Destilla
gewogen und auf sein Herkommen untersucht. Zunächst gieb
1 ccm zu 2 bis 3 ccm einer Lösung von Kaliumacetat vom speci
1,197 und schüttelt mässig. Erfolgt klare Mischung, so liegt nur
geist vor; erfolgt eine solche nicht, sinkt die destillirte Flü
unter und sammelt sich am Boden des Probircylinders, so liegt
scheinlich Chloroform vor; bleibt sie aber auf der Lösung des
schwimmend, so kann Benzol vorliegen. Etwa 2 bis 3 ccm des D
giebt man zunächst in einen Reagircylinder und dazu ein erbsen
Stück Natriummetall. Erfolgt ein starkes Schäumen, eine Gasen
lung, so liegt jedenfalls Weingeist vor, vielleicht neben Chlorofo
Benzol, gegen welche sich Natrium indifferent verhält; aber die
des Natriums würde bei Gegenwart von Benzol farblos, bei Geg
von Chloroform gelblich und trübe sein. Im Falle Natrium
Reaction bewirkt, Weingeist also nicht zugegen ist, giebt m
gleiches Volumen (2 bis 3 ccm) wasserfreien Weingeist hinzu un
unter mässigem Schütteln die Auflösung des Natriums und di
entwickelung vor sich gehen, wobei Benzol eine fast farblose, trü
Chloroform eine gelbliche, milchig trübe Flüssigkeit darstellt. N
dünnt man die Flüssigkeit mit einem gleichen bis doppelten V
Wasser, schüttelt um und überlässt die Mischung der Ruhe. Bei
sammelt sich eine farblose, trübe Schicht, während bei Chlorofo
eine solche gelbliche Schicht am Boden der Flüssigkeit ansamm
letzterem Falle giebt bei Gegenwart von Chloroform das wässerige
mit einer Lösung von Bleiacetat eine weisse Fällung (Bleichlor
Bleihydroxyd). Hat man den Verfälschungsstoff erkannt, so wi
das specifische Gewicht sowohl des Oeles als auch des Destillates
weiteren Aufschluss geben.

Verfälschungen mit Terpenen oder terpenartigen F
-eiten, wie sie bei Darstellung der concentrirten oder Patentöle ge
-erden, sind schwer zu erkennen und allenfalls durch das geringe
-ische Gewicht nachzuweisen, denn die Terpene sind meistens
leichter und haben Gewichte zwischen 0,840 und 0,870.

Von Chevallier und Baudrimont wird eine Verfälsch
ätherischen Oele mit weingeistiger Seifenlösung angeg
Deutschland ist eine solche Verfälschung bisher nicht constatir
sie scheint uns daher sehr fraglich. Ein in dieser Weise ve
-lt, mit gleichem Volumen fetten Oeles oder Schwefelk
-olbenzins geschüttelt, statt einer klaren eine trübe
Behufs Wägung wird ein Tropfen des ätherischen

gere Neigung haben Tanacetöl, Rautenöl, einige Minzöle, Wachholderil, Zittwersamenöl etc.

II. Oele, welche direct, besonders in der Wärme, das Terpentinöl gen, Ozon zu bilden und Guajakharz violett oder blau zu färben. he Oele sind viele Sorten des Citronellöls, Spiköls, Calmusöls, Cedernöls etc.

III. Oele, welche sich bei einem Gehalt an Terpentinöl gegen jakharz indifferent verhalten. Bei solchen Oelen muss man also, n man mit Hülfe der Guajakreaction auf Terpentinöl prüfen will, ige Tropfen eines Oels der zweiten Classe zusetzen.

5) Die Jodadditionsmethode, welche von Hübl zur Untersuchung fetten Oele in Anwendung gebracht ist, lässt sich auch für die ätheen Oele benutzen. Man stellt sich nach C. Barenthin [1]) eine Lösung 50 g Jod und 60 g Quecksilberchlorid in 1 Liter fuselfreiem Alkohol und lässt 12 Stunden stehen, da sich der Titer zuerst sehr schnell rt. Aus demselben Grunde ist man auch gezwungen, vor jeder chsreihe den Titer festzustellen. Ferner gebraucht man eine Nahyposulfitlösung, ca. 24 g auf 1 Liter Wasser.

Um den Titer der beiden Lösungen zu einander festzustellen, wägt entweder eine bestimmte Menge durch Sublimation gereinigtes Jod bestimmt den Titer der Natriumhyposulfitlösung etc., oder man bet sich des Kaliumbichromats. Löst man nämlich 3,8740 Kaliumromat in einem Liter Wasser, setzt ca. 20 ccm dieser Lösung zu 10 bis 15 ccm einer 10 proc. Jodkaliumlösung und fügt ferner Salzsäure hinzu, so machen 10 ccm Kaliumbichromatlösung genau g Jod frei. Hierauf bestimmt man den Titer der Natriumhyposulfitdann den der Jodsublimatlösung. Diese Methode ist ihrer Einfachwegen entschieden dem immerhin zeitraubenden directen Abwägen frisch sublimirten Jods vorzuziehen, noch dazu, da die Kaliumromatlösung lange Zeit unzersetzt bleibt. Ferner gebraucht man eine 10 proc. Jodkaliumlösung, sowie frisch bereitete Stärkelösung. Ausführung der Versuche löst man ungefähr 0,1 bis 0,2 g des ätheen Oeles in 10 ccm Chloroform auf, versetzt mit 25 ccm Jodsublimatng und lässt drei bis vier Stunden stehen; sollte schon in kurzer Entfärbung eintreten, so fügt man noch einige Cubikcentimeter Jodmatlösung hinzu. Alsdann versetzt man mit 10 bis 15 ccm obiger kaliumlösung, verdünnt mit 150 ccm Wasser und titrirt mit Natriumsulfitlösung, bis die Flüssigkeit ungefähr eine Minute lang farblos bt. Der Zusatz der Jodkaliumlösung zur Chloroformlösung muss direct hehen und nicht nach der Verdünnung mit Wasser. Auch muss Menge der zuzusetzenden Jodkaliumlösung in einem bestimmten Verniss zur angewandten Jodsublimatlösung stehen, ungefähr 15 : 25 ccm. rlässt man eine dieser Vorsichtsmaassregeln, so scheidet sich un-

---

[1]) Arch. d. Pharm. XXIV, S. 848.

lösliches Quecksilberbijodid aus, welches keinen Einfluss auf Natr hyposulfitlösung ausübt, so dass man ungenaue Resultate erhält. verbrauchte Menge Jodlösung wird auf Jod für 100 Theile bere und die so erhaltene Zahl als Jodzahl bezeichnet, deren Höhe für einzelnen Oele aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	Jodzahl	Verhalten gegen Jod
Ol. Terebinthinae	300	explodirt,
„ Citri	285	„
„ Caryophyll	270	schwach,
„ Carvi	265	„
„ Bergamott	260	explodirt,
„ Juniperi	245	„
„ Eucalypti	235	„
„ Origani	227	Erhitzung,
„ Macidis	215	explodirt.
„ Rosmarini	185	Erhitzung,
„ Thymi	170	„
„ Anisi	164	„
„ Lavandulae	170	explodirt,
„ Calami	155	schwach,
„ Foeniculi	140	„
„ Salviae	105	Erhitzung,
„ Cinnamomi	100	schwach,
„ Valerianae	80	„

Betrachtet man nach obiger Tabelle das Verhalten der Oele zu und die gefundene Jodzahl mit einander, so wird es auffallen, dass mit Lavendelöl zusammengebracht explodirt, obgleich Lavendelöl verhältnissmässig niedrige Jodzahl hat, und umgekehrt haben N und Kümmelöl hohe Jodzahlen, erwärmen sich aber mit Jod nur sch Welcher von beiden Kohlenwasserstoffen, der sauerstoffhaltige oder am meisten Jod aufnimmt, lässt sich leider nicht aus der Tabelle er denn Terpentinöl besitzt z. B. eine hohe Jodzahl, ebenso das Küm während doch letzteres zu 70 Procent aus dem sauerstoffhaltigen Ko wasserstoff Carvol besteht.

Klar und deutlich geht aber aus der Tabelle hervor, dass di zelnen ätherischen Oele eine verschiedene, genau zu bestimmende M Jod aufzunehmen im Stande sind und dass, wenn diese Menge de festgestellt ist, eine Verfälschung von Lavendelöl oder Rosmarinöl Terpentinöl nachgewiesen werden kann.

DRITTE GRUPPE.

.LLE UND METALLSALZE.

IX.

Die Metalle.

---

1) Eisen.

Uebersicht. Die *Rohstoffe* des Eisenhüttenbetriebes bestehen den Eisenerzen, neben welchen zur Gewinnung ihres Eisenltes nicht selten Kiesabbrände sowie eisenreiche Schlacken Puddel- und Schweissofenbetriebes verhüttet werden; Manganen (Braunstein, Manganit u. a. m.), falls man manganreiche Eisenganlegirungen (Ferromangane) darzustellen beabsichtigt; Zuschlä-, meistens Kalkstein, zur Bildung von Schlacken mit entsprechender melztemperatur; endlich Brennstoffen[1]) der verschiedensten Art.

Das *Haupterzeugniss* bildet das Eisen in seinen mannighen Arten; zur Ueberwachung des *Betriebes* dient die Unterung theils des dargestellten Eisens selbst, theils der erfolgenden enerzeugnisse, insbesondere der Schlacken und der Gase[2]).

Rohstoff (Erze und Zuschläge). Das Probenehmen. Bei em Haufwerke von Erzen oder Zuschlägen zeigt das einzelne Stück erhebliche Abweichungen von der durchschnittlichen Zusammensetzung. daher eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, zerkleinert erst eine grössere Anzahl Stücke. Ist das Erz grobstückig und t eine Zerkleinerungsmaschine (Pochwerk, Walzwerk, Steinbrecher) Verfügung, so lässt man am geeignetsten einige Hektoliter des Erzes Nussgrösse zerkleinern. Von dieser zerkleinerten Masse nimmt man einer Schaufel ungefähr 1 kg Erz heraus, zerstösst dasselbe in einem ssen, aus hartem Gusseisen oder besser aus Gussstahl gefertigten

---

[1]) Da die Untersuchung der Brennstoffe in einem besonderen Abschnitte Handbuchs der chemisch-technischen Analyse behandelt worden ist, muss in Folgendem unberücksichtigt bleiben.

[2]) Auch die Untersuchung der Gase ist in einem besonderen Abschnitte es Werkes behandelt.

Mörser zu einem gröblichen Pulver, breitet dasselbe auf einer fl
Tafel kreisförmig aus, nimmt davon den vierten Theil in Form
Quadranten heraus, zerkleinert dasselbe weiter, nimmt abermal
Viertel davon u. s. f., bis schliesslich als Durchschnittsprobe ein kl
Rest (20 bis 30 g) bleibt, welcher durch ein Sieb mit 25 Masche
1 qcm hindurchgeht. Sollte bei diesem Sieben ein kleinerer A
nicht durch die Maschen fallen, so wird derselbe weiter zerkleinert
mit dem früher Durchgegangenen sorgfältig gemischt; denn häufi
steht dieser Rest aus Stückchen von anderer Zusammensetzung al
zuerst Durchgegangene. War das Erz schon im feinstückigen Zus
angeliefert, so fällt die Zerkleinerung in der Maschine weg; man n
dann an verschiedenen Stellen des Haufens kleine Mengen (mindeste
Ganzen 1 kg, bei weniger feinstückigen Materialien entsprechend m
mit der Schaufel heraus und zerkleinert sie in der beschriebenen W

Die gesiebte Probe wird zur vollständigen Austreibung des hy
skopischen Wassers bei 110 bis 120° getrocknet. Bei grossem Feu
keitsgehalte empfiehlt sich schon eine vorläufige Trocknung der
Erzprobe auf der Decke eines Ofens oder dergleichen, ehe die Zerkl
rung vorgenommen wird. An der Luft aber nehmen die meisten
rasch wieder Feuchtigkeit auf. Für sehr genaue Untersuchungen
also die getrocknete Erzprobe im Exsiccator aufbewahrt werden.
stens begnügt man sich jedoch, dieselbe im Zimmer aufzubewahren
mit dem Feuchtigkeitsgehalte zu wägen, den sie hier bei längerem St
annimmt; wenn es erforderlich sein sollte, lässt sich dieser Feuchtigk
gehalt leicht durch Trocknen bei 110° und Wägen ermitteln.

Für alle Untersuchungen auf nassem Wege, bei denen ein Auf
des Erzes in Säuren erforderlich ist, muss die in der beschrieb
Weise zerkleinerte und gesiebte Probe noch einer weiteren Zerkleine
durch Reiben in der Achatschale unterworfen werden, bis sie die
eines feinen, zwischen den Fingern kaum fühlbaren Pulvers ange
men hat.

Die qualitative Prüfung. Da in den Eisen- und Mangan
nur eine beschränkte Anzahl jener Körper, welche die Bestand
anderer Mineralien und Gesteine bilden, in solchen Mengen au
dass das Verhalten des Erzes bei der Verhüttung oder die Brauchba
des erzeugten Eisens dadurch beeinflusst werden könnte, so lässt
die qualitative Prüfung der Erze (beziehentlich zu verhüttender
abbrände, Zuschläge u. s. w.) erheblich vereinfachen. Statt den i
Lehrbüchern für qualitative Analyse vorgeschriebenen Gang einer
-digen Untersuchung zu verfolgen, prüft man durch besonder
der Reihe nach auf die einzelnen Körper, welche übert
-en können, und ist dadurch im Stande, in wenigen Stunden
-ndiges Bild von der Zusammensetzung des Erzes (Zuschl
-ffen. Nothwendig ist eine solche qualitative Prüfung in

Fällen, wo ein noch unbekanntes Erz zur Untersuchung vorliegt, ie Verwendbarkeit desselben auch durch die Anwesenheit kleiner ;en bestimmter Körper (Arsen, Antimon, Zink, Blei, Schwefel u. a. m.) icht unerheblich beeinflusst wird.

Zur gemeinschaftlichen Prüfung auf Kieselsäure, Phosphor·e, Kupfer, Antimon, Blei, Zink, Baryum (Strontium, ium, Magnesium, Aluminium) behandelt man 1,5 bis 2 g feingepulverten Erzes in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten erglase mit 20 bis 30 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht, welcher etwa ein Fünftel Salpetersäure zusetzt, unter Erwärmen und häu- Umschütteln bis zur Auflösung alles Löslichen, giesst alsdann den lt des Becherglases (ohne dasselbe mit Wasser auszuspülen) in eine llanschale und dampft auf dem Sandbade bei mässiger Temperatur ur Trockne ein. Zu dem Rückstande fügt man nach dem Erkalten is 15 ccm Salzsäure (1,19 spec. Gewicht), erwärmt damit, bis alles salz gelöst und der grösste Theil des Säureüberschusses verflüchtigt ohne jedoch nochmals zur Trockne einzudampfen), verdünnt mit g Wasser und filtrirt durch ein kleines Filter das Gelöste von dem stande ab, ohne das Filtrat stark mit dem etwa angewendeten wasser zu verdünnen.

Der Rückstand ist im Wesentlichen Kieselsäure, welche jedoch t selten durch organische Substanz schwarz, durch ungelöst gebliebs Eisenerz grau-röthlich oder gelblich gefärbt ist. Auch Chromerz, welches eingesprengt war und beim Behandeln mit Säuren nur g angegriffen zu werden pflegt, kann Schwarzfärbung des Rückles verursachen; ferner können Titansäure, Bleisulfat, Baryumsulfat nselben zugegen sein; selten nur finden sich Strontiumsulfat oder spath. Ein Chromgehalt des Rückstandes lässt sich durch Prüfung r Phosphorsalzperle, wie unten angegeben ist, nachweisen; Titanre wird ebenfalls durch Prüfung in der Phosphorsalzperle vor dem rohre oder in der Gasflamme gefunden (in der Reductionsflamme ttfärbung der Perle nach dem Erkalten [1]). Baryt und Strontian n sich durch die gelbgrüne, beziehentlich rothe Färbung der Gas- Weingeistlöthrohrflamme erkennen, wenn man einen Theil des stands an einem Platindrahte in den Schmelzraum derselben gt [2]). Bleisulfat lässt sich durch Behandeln des Rückstandes mit oniumacetat ausziehen und durch Schwefelwasserstoff als schwarzes

[1]) Da die Titansäure bei der angegebenen Behandlung des Erzes mit Säugrösstentheils in Lösung zu gehen pflegt, so ist eine Prüfung des Rückes auf Titansäure nicht unbedingt erforderlich, sondern man ermittelt nwesenheit derselben im Erze durch eine besondere Probe, wie unten beben ist.

[2]) Bei der Prüfung auf Strontian glüht man zuerst in der Reductionse, befeuchtet dann den Rückstand mit Salzsäure und setzt ihn nun erst inwirkung des Flammenschmelzraumes aus.

lichen Eisenniederschlages breiartige Form annimmt; den g bringt man auf ein nicht zu grosses Filter und lässt die welche farblos oder schwach bläulich gefärbt sein und deutche Reaction zeigen muss, in ein Bechergläschen ablaufen. thält alles Kupfer, Zink, sowie etwa vorhandenes Mangan ckel) und die alkalischen Erden. Zur Prüfung auf Kupfer einen Theil dieses Filtrats (ungefähr 1 ccm oder wenig mehr, jedem Falle eine noch grössere Menge zurückbleibt) in ein irröhrchen und säuert mit Salzsäure schwach an; alsdann in diese Lösung einen Eisendraht, welchen man zuvor mit indrahte spiralförmig umwunden hat. Ist Kupfer zugegen, h der Platindraht nach einiger Zeit (bei sehr geringem Genach einigen Stunden) deutlich roth. 0,01 Procent Kupfer ch in dieser Weise nachweisen, sofern die Lösung concentrirt).

icht zur Kupferprüfung benutzten Theil der vom Eisenniederiltrirten Flüssigkeit säuert man mit Essigsäure an und leitet sserstoff bis zur starken Sättigung ein. Zink, sowie auch ende Kupfer werden gefällt. Ist die Menge dieser Körper, e auch des Zinks, auf welches man prüfen will, sehr gering, t der Niederschlag nur als eine Trübung der Flüssigkeit. rwärmen derselben während des Einleitens befördert die Ab-Man filtrirt durch ein sehr kleines Filter, legt dasselbe, ohne en, auf ein Stück Fliesspapier, so dass die vom Niedereckte Seite oben liegt, trennt diejenige Hälfte, welche frei iederschlage ist, ab, bestreut die andere Hälfte mit Natriumd rollt sie zu einem Kügelchen zusammen. Dieses Kügel; man auf eine Löthrohrkohle und bläst — anfänglich mit ionsflamme zur rascheren Verkohlung des Papiers, dann aber eductionsflamme — darauf. Zink verräth sich durch den hle entstehenden weissen (nach vorausgehendem Befeuchten mit Kobaltlösung grünen) Beschlag. Um zu verhüten, dass enden Zinkdämpfe durch das Papierkügelchen von ihrer bgelenkt und in die Luft entführt werden, befolge man die Spitze der Flamme zuerst auf die entfernteste Stelle des zu richten und so, allmälig rückwärts gehend, dasselbe nach zu verkohlen. Bei einiger Umsicht, insbesondere richtiger des Niederschlages vor dem Löthrohre lassen sich sehr gen Zink in dieser Weise nachweisen. Selbstverständlich ge-

Kupfergehalt von 0,04 Proc. und darüber kann man auch sofort wenn man eine kleine Menge des fein zerriebenen und mit Salzhteten Erzes an einem Platindrahte in den äusseren Theil einer en Gasflamme oder in die Spitze der Löthrohrflamme bringt. Eine fleuchtende und wieder verschwindende Grünfärbung der blauen der betreffenden Stelle zeigt Kupfer an.

e in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Kolben kochen, den rschlag abfiltriren, zur Verflüchtigung des mit ausgeschiedenen ifels glühen und dann, wie angegeben, in der Phosphorsalzperle n.

Chrom in Mengen von 1 Procent oder darüber lässt sich ohne eres in der Phosphorsalzperle erkennen, wenn man dieselbe stark em Erze sättigt und abwechselnd der Oxydations- und Reductions-ne aussetzt (heiss gelbgrüne, nach dem Erkalten smaragdgrüne ung [1]). Bei geringerem Gehalte an Chrom wird die Reaction un-lich. Da jedoch ein Chromgehalt meistens als eingesprengter Chrom-stein auftritt, welcher in Säuren nur wenig löslich ist, so lässt sich esem Falle, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Auflösen einer eren Menge Erz und Behandeln des Rückstandes in der Phosphor-erle ebenfalls die Anwesenheit des Chroms nachweisen. Giebt die ung in der Phosphorsalzperle keinen sicheren Aufschluss, so schmilzt im Platintiegel $^1/_2$ bis 1 g des Erzes mit einem Gemisch von ilen Natriumkaliumcarbonat mit 1 Theil Salpeter, laugt die Schmelze Wasser aus, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure stark an und einige Tropfen Bleiacetatlösung hinzu. Ein (bei starker Verdün-erst nach einiger Zeit entstehender) gelber Niederschlag (Blei-at) verräth die Gegenwart des Chroms. Enthielt das Erz jedoch phor, Arsen oder Schwefel in einigermaassen beträchtlichen Mengen, ntsteht ein weisser Niederschlag von Bleiphosphat, Bleiarsenat oder ulfat, welcher die Chromreaction ganz verdecken kann. Eine Prü-g des weissen Niederschlages in der Phosphorsalzperle (Oxydations-me) lässt jedoch auch hier die Anwesenheit des Chroms erkennen.

Arsen lässt sich, besonders wenn es als Arsenkies und in nicht zu geringen Mengen auftritt, leicht durch den bekannten Knoblauch-ch erkennen, wenn man das Erz mit Soda auf Kohle in der Reduc-flamme vor dem Löthrohr behandelt; oder durch den Arsenspiegel Schmelzen mit Cyankalium und Soda im trockenen Glaskölbchen. Methode wird jedoch unsicher, wenn das Arsen als Eisenarsenat (in steten Erzen) zugegen und seine Menge sehr gering ist [2]). Der ste Weg in diesem Falle ist die Anstellung einer Untersuchung assem Wege unter Verarbeitung von 5 g (oder mehr) Erz. Da der g der Untersuchung hierbei im Wesentlichen derselbe ist, wie bei nten beschriebenen quantitativen Bestimmung des Arsens, so wird meistens von vorn herein eine gewogene Menge Erz verarbeiten,

---

1) In der Reductionsflamme ist die Färbung an und für sich die nämliche, n der Oxydationsflamme, kann aber durch anwesendes Titan oder Eisen ckt werden, während ein starker Mangangehalt die Färbung in der Oxy-nsflamme undeutlich machen kann.

2) Bei den nachtheiligen Einflüssen eines Arsengehalts auf die Eigen-ften des Eisens ist auch die Auffindung kleiner Mengen Arsen in den Eisen-n nicht ohne Wichtigkeit.

also die qualitative und quantitative Untersuchung vereinigen. Will [illegible] indess das Arsen nur qualitativ ermitteln, so lässt sich das Verfah[illegible] am raschesten folgendermaassen durchführen: Auflösen von ungefähr [illegible] Erz in Königswasser, Eindampfen zur Trockne in gelinder Wä[illegible] Lösen in Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Abfiltriren der Kiesel[illegible] Reduction des grössten Theils des Eisenchlorids durch Schwefligs[illegible] oder arsenfreies Mononatriumsulfit, Verjagen des Ueberschusses [illegible] Schwefligsäure durch mässiges Erwärmen (beim Kochen kann [illegible] Chlorarsen verflüchtigen), anhaltendes Einleiten von Schwefelwass[illegible] Stehenlassen im verkorkten Kolben während einiger Stunden, Filtr[illegible] und Untersuchung des ausgewaschenen Rückstandes vor dem Löth[illegible] auf Kohle oder im Glasröhrchen [1]).

Schwefel lässt sich auch in kleinen Mengen durch die bek[illegible] Probe vor dem Löthrohr auffinden (Schmelzen des mit Natriumcarb[illegible] vermischten Erzes auf Kohle in der Reductionsflamme, Ausgrab[illegible] Schmelze und Befeuchten derselben auf einem Silberbleche oder [illegible] Silbermünze mit einigen Tropfen Wasser, worauf die Gegenwart [illegible] Schwefels durch Entstehung eines braunen Fleckes sich kund g[illegible] Einige Umsicht ist jedoch erforderlich, wenn Täuschungen verm[illegible] werden sollen. Die Schmelze muss stark basisch sein; man mus[illegible] das Verhältniss des Natriumcarbonats zum Erze um so reichlicher [illegible] messen, je grösser der Kieselsäuregehalt des letzteren ist und thu[illegible] kalkerdearmen Erzen wohl, mindestens die vierfache Menge Natr[illegible] carbonat zuzusetzen. Die Flamme sei stark reducirend; am geeigne[illegible] ist die Flamme einer mit Oel gespeisten Löthrohrlampe. Das Sch[illegible] muss mehrere Minuten hindurch und jedenfalls bis zum Aufhören [illegible] Gasentwickelung fortgesetzt werden, damit ein vollständiges Aufschl[illegible] des Erzes stattfinde.

Nickel ist zwar ein ziemlich häufiger Begleiter der Eis[illegible] tritt jedoch nur in so kleinen Mengen auf (selten mehr als 0,04 P[illegible] gewöhnlich weniger) und der Einfluss desselben auf die Verwendb[illegible] des Erzes ist so unerheblich, dass eine besondere Prüfung auf [illegible] Metall nicht gerade erforderlich zu sein pflegt. Auch Kobalt [illegible] sich mitunter neben dem Nickel, ohne jedoch grössere Bedeutung [illegible] dieses zu [illegible]. Uebersättigt man die mit Königswasser herge[illegible] [illegible] mindestens 2 g Erz) mit Ammoniak zur Ausfällung [illegible] [illegible] Thonerde, so bleiben Kobalt und Nickel neben [illegible] [illegible] Lösung. Man säuert mit Salzsäure an, leitet zur [illegible] [illegible] Schwefelwasserstoff ein, versetzt das Filtrat [illegible] [illegible] mit Ammoniak, dann mit Schwefelammon, [illegible]

[illegible] kstand reichliche Mengen von Schwefel (bei An[illegible] [illegible] der schwefliger Säure in der Lösung), so empfie[illegible] [illegible] und zur Entfernung des Schwefels mit Schwefel[illegible]

t **Essigsäure** in geringem Ueberschusse. Ein schwarzer Nieder-
deutet auf Nickel oder Kobalt. Man sammelt ihn auf einem
und prüft ihn in der Boraxperle vor dem Löthrohre oder in der
nme (Nickel giebt in der Oxydationsflamme eine in der Hitze
e, in der Kälte rothbraune Perle, Kobalt in der inneren und
en Flamme eine blaue Perle).

'anadinsäure findet sich in kleinen Mengen in einigen Erzen
hmlich Bohnerzen), ohne jedoch deren Verwendbarkeit merklich
einflussen. Schmilzt man ein solches Erz (1 bis 2 g) mit $^1/_3$ seines
hts Salpeter in dunkler Rothgluth längere Zeit, löst die Schmelze
isser, filtrirt, setzt zu dem in einem Kölbchen befindlichen Filtrate
felammonium, säuert mit Essigsäure an und lässt einige Stunden
rkt stehen, so fällt braunes Schwefelvanadin aus, welches auf einem
gesammelt, im Porcellantiegel bei Luftzutritt geglüht und weiter
ucht werden kann (Auflösen eines Theils des Rückstandes in wenig
ersäure unter Erwärmen, Neutralisiren mit Natriumcarbonatlösung,
z einiger Tropfen Gerbsäure, wodurch nach einiger Zeit tiefschwarze
ng entsteht; Behandeln eines anderen Theils des Rückstandes in
oraxperle — Grünfärbung in der inneren Flamme u. s. f.).

'in Kohlensäuregehalt des Erzes wird leicht durch das Auf-
:n beim Begiessen mit Säure, ein Wassergehalt durch Erhitzen
asröhrchen erkannt.

)ie quantitative Untersuchung. A. Bestimmung einzelner
)er. *Bestimmung des Eisens.* a. Die Schmelzprobe
kene Probe). Seit Vervollkommnung der Untersuchungsmethoden
issem Wege ist die Schmelzprobe, welche früher eine wichtige
wachung des Hochofenbetriebes bildete, selten geworden. Immer-
öge die Beschreibung derselben hier eine Stelle finden, da sie in
en Gegenden doch noch regelmässig benutzt wird und für gewisse
auch da von Nutzen sein kann, wo man der Regel nach die Unter-
ıgen auf nassem Wege ausführt.

)ieselbe beruht auf einem Schmelzen des Erzes im Tiegel mit Kohle,
das Eisen reducirt und als Regulus („König") zusammengeschmolzen
die übrigen festen Bestandtheile aber zu einer Schlacke sich ver-
n. Der Regulus enthält naturgemäss Kohlenstoff (bis 5 Proc.),
nlich Silicium (meistens 0,5 bis 1,5 Proc., unter Umständen, welche
liciumreduction befördern, aber bis 10 Proc.); sehr häufig Mangan
n bis 10 Proc., entsprechend dem Mangangehalte des Erzes); auch
r, Kobalt, Nickel u. s. w. können darin vorkommen. Kurz, man
durch die Schmelzprobe thatsächlich Roheisen, und das Gewicht
)nigs stellt nicht den reinen Eisengehalt der Probe, sondern das
ıngen von Roheisen dar, kann also wohl geeignet sein, das Aus-
n im Hochofen zu controliren. Damit beim Schmelzen der Probe
)nig von der sich mit bildenden Schlacke sich rein sondere und

insbesondere auch, damit nicht abnormale Mengen fremder Körper reducirt und von dem Könige aufgenommen werden, muss die Schlacke eine solche Zusammensetzung haben, dass sie die für die Temperatur des Probirofens erforderliche Schmelzbarkeit erhält und, soviel es angeht, in ihrer Zusammensetzung mit einer guten Hochofenschlacke möglichst übereinstimmt. Nun ist aber die Zusammensetzung der Gangart des Erzes selten allein im Stande, diese Bedingung zu erfüllen, und man beschickt deshalb die Probe mit entsprechend gewählten Zuschlägen. Da die constituirenden Bestandtheile einer Hochofenschlacke Kieselsäure, Kalk (beziehentlich Magnesia) und Thonerde sind und die quantitative Zusammensetzung derselben durchschnittlich sich derjenigen eines Bisilicats nähert, in welchem das Verhältniss des Thonerdegehalts zu dem Gehalte an sonstigen Basen nicht erheblich kleiner als $1/4$ und nicht erheblich grösser als $1/6$ zu sein pflegt, so wird es darauf ankommen, die Zuschläge für die Bildung einer solchen Schlacke möglichst entsprechend zu wählen. Man wird demnach dem Erze fast immer entweder Kalk oder Kieselsäure oder auch Kieselsäure und Thonerde zuzufügen haben und wie beim Betriebe im Grossen, als Zuschläge hauptsächlich Calciumcarbonat (Marmor, Kreide), Quarz oder Thon (Thonschiefer, Porcellanthon u. s. w.) verwenden. Ist nun (bei der Controle des Ausbringens einer schon länger benutzten und öfter probirten Erzsorte) ihr allgemeines Verhalten bereits bekannt, so benutzt man die durch die früheren Versuche als am geeignetsten befundenen Zuschläge; handelt es sich aber darum, ein neues Erz zu probiren, so muss die äussere Beschaffenheit dem Probirer als Richtschnur für die Wahl der Zuschläge dienen. Gewöhnlich schmilzt man in diesem Falle mehrere abweichend beschickte Proben und der Ausfall derselben, insbesondere das Aeussere der erfolgten Schlacken, giebt ein Mittel, auf empirischem Wege das Verhalten des Erzes kennen zu lernen. — Auch das Gewichtsverhältniss, nach welchem mehrere Erzsorten am geeignetsten gattirt und beschickt werden, um im Hochofen gemeinschaftlich verschmolzen zu werden, lässt sich entweder in solcher Weise empirisch ermitteln oder es kann wenigstens die Schmelzprobe als vorläufige Prüfung der Schmelzbarkeit einer auf stöchiometrischem Wege berechneten Hochofenbeschickung benutzt werden.

Sieht man jedoch von letzterer Benutzung der Schmelzprobe ab, will man also nur auf sichere Weise das Roheisenausbringen ermitteln und allgemeine Schlussfolgerungen auf die Schmelzbarkeit des Erzes ziehen, so kann man mit Vortheil auch solche Zuschläge wählen, die zwar im Grossen keine Verwendung finden, beim Schmelzen im Tiegel aber die Entstehung einer leichtflüssigen Schlacke und somit das Gelingen der Probe befördern; hierher gehören Flussspath[1]), weisses eisen- und bleifreies Glas u. a. m.

---

1) Flussspath bildet sehr leichtflüssige Schlacken, befördert aber bei Gegenwart in hohem Grade die Aufnahme von Silicium durch das Eisen.

in den Eisenhütten-Laboratorien üblichen Zuschläge sind demnach, ır das Ausbringen von Roheisen ermittelt werden soll, folgende:

	Auf 1 Gewichtstheil Erz Gewichtstheile Zuschläge
·iche Erze mit nicht deutlich erkennbarer rt:	
Gare möglichst eisenfreie Hochofenschlacke	0,5 bis 1,0
Gemisch aus gleichen Theilen weissen (eisen- ınd bleifreien) Glases und Calciumcarbonates (Kalkspath, Marmor)	0,5 bis 1,0
rze mit erkennbar quarziger Gangart, sowie enreiche Frisch- und Schweissschlacken eichzeitiger Anwesenheit von Thonerde neben säure:	
Gemisch aus 1 Thl. Glas mit 4 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
ıonerdefreien Erzen:	
Gemisch aus 1 Thl. Thon mit 2 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
rze mit vorwiegendem Thongehalte (Thoneine):	
Calciumcarbonat	0,25 bis 0,4
(bei geringerem Kieselsäuregehalte) Gemisch aus 1 Thl. Glas und 2 Thln. Calciumcarbonat	0,4 bis 0,6
rze mit kalkiger Gangart (durch das Aufn beim Befeuchten mit Säuren erkennbar):	
Gemisch aus 1 Thl. eisenfreiem Thon mit 2 Thln. Quarz	0,3 bis 0,5

die Beschaffenheit des Erzes zweifelhaft und nur die Abwesenciger Gangart mit Sicherheit nachgewiesen, so setzt man den en Nr. 1 bis 6 wohl etwas Flussspath (ca. $^1/_4$ des Gemenges) ırch in fast allen Fällen die Schmelzung erleichtert wird.

Geräthe zur Durchführung der Schmelzprobe sind ich:

Ein Tiegelschmelzofen. Am geeignetsten ist ein Schachtofen mit ıem Luftzuge. Fig. 137 u. 138 (a. f. S.) stellen einen für diesen ıit gutem Erfolge benutzten Ofen dar. Der Schachtquerschnitt hat sche Form mit 350 mm Seitenlänge, Schachthöhe von Oberkante

---

ich, indem sich zunächst Kieselfluorcalcium bildet, welches an das Eisen seinen Siliciumgehalt abgiebt.
er ist ein Zusatz von Flussspath nicht selten die Ursache eines erhebrossen Ausbringens bei der Probe und nur mit Vorsicht zu benutzen.

…ende

…glasige oder steinig…
…Schlacke. Letztere …
…, dann auf einer Gla…
…nach Eisenkörnern, …
…befreit…

strömende Kohlensäure ersetzt. — Von dieser Zinnchlorür- man aus einer Bürette (am bequemsten Quetschhahnbürette r mit Erdmann'schem Schwimmer) genau 2 ccm in ein fliessen, verdünnt mit ca. 5 ccm Wasser, setzt einige Tropfen g hinzu [1]) und tröpfelt aus einer zweiten Bürette (am ge- ıierfür finde ich eine Hahnbürette; Quetschhahnbüretten sind ndbar) von der Jodlösung hinzu, bis ein Tropfen die ganze dauernd blau färbt. Nun liest man ab, ermittelt durch rie viele Cubikcentimeter der Zinnchlorürlösung durch 1 ccm angezeigt werden, und notirt diesen Titer der Jodlösung an der Flasche. Bei richtiger Concentration der Zinnchlorürlösung wird 1 ccm Jodlösung annähernd 0,20 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen; eine vorläufige Prüfung des Concentrationsgrades empfiehlt sich, bevor der Zinnchlorürapparat vollständig zusammengestellt ist. Nun löst man zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung 10,04 g Blumendraht (in den Eisenhandlungen unter diesem Namen käuflich), welcher ziemlich genau 0,4 Proc. fremde Bestandtheile, also 99,6 Proc. reines Eisen enthält, so dass jene 10,04 g Draht 10,00 g reinem Eisen entsprechen, in 120 ccm Salpetersäure von 1,18 specif. Gew. in einem geräumigen Kolben auf, erıige Zeit, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, spült dann ; in eine Porcellanschale, dampft auf dem Sandbade bis zur rockne ein (wobei man gegen Ende des Eindampfens durch tztes Rühren ein Spritzen der Flüssigkeit verhütet) und erhitzt

Fig. 141.



---

[1]) Stärkelösung bereitet man, indem man gepulvertes Stärkemehl mit ln. Wasser vermischt, unter stetem Umrühren bis zum Kochen ererkalten lässt und klar abgiesst. Man setze während des Kochens Menge Salicylsäure hinzu, wodurch die Haltbarkeit der Lösung gerd, und hebe sie in wohl verstöpselter Flasche auf. Sobald sie ıerlich zu riechen, muss die Flasche sorgfältig gereinigt und die Löfrische ersetzt werden.

ıg beziehentlich Verflüchtigung jedes Ueberschusses des Oxydations-
s gesorgt und vor der Titrirung eine Prüfung mit Kaliumeisen-
l angestellt werden, ob die Ueberführung in Chlorid vollständig
st ist. Das hierauf folgende Verfahren ist dasselbe wie bei der
tellung der Zinnchlorürlösnng: man setzt zu der kochend heissen
ıg Zinnchlorür bis zur Entfärbung, kühlt ab, fügt einige Tropfen
elösung hinzu und titrirt mit Jodlösung zurück. Aus der ver-
hten Menge Zinnchlorürlösung erhält man den Eisengehalt der
ıg.

2) *Kaliumbichromatmethode.* Durch Zusatz einer wässerigen Lösung
aliumbichromat, deren Wirkungswerth bekannt ist, zu der Erzlösung
vorhandenes Eisenchlorür in Eisenchlorid umgewandelt. Es ist
erforderlich, sofern die Lösung vorher Eisenchlorid enthält (ganz
dieses niemals fehlen, da fast kein Erz ganz frei ist von Eisenoxyd),
lbe in Chlorür überzuführen. Beim Titriren lässt sich aus der
der Lösung die Endreaction nicht erkennen, da das sich bildende
chlorid die Flüssigkeit von Anfang an grün färbt; man muss da-
on Zeit zu Zeit einen Tropfen herausnehmen und mit Kaliumeisen-
dlösung auf noch vorhandenes Eisenchlorür prüfen. Wenn die
hrung der Untersuchung hierdurch etwas schwerfälliger sich gestaltet
ei Anwendung anderer Maassflüssigkeiten, so fällt dieser Umstand
keineswegs so schwer ins Gewicht, wie man, ohne die Methode
t zu haben, vielleicht annehmen dürfte.

Zur Darstellung der Maassflüssigkeit benutzt man käufliches reines
mbichromat. Um den Feuchtigkeitsgehalt desselben auszutreiben,
lzt man es bei möglichst niedriger Temperatur in einem Porcellan-
l, giesst es in eine kleine etwas angewärmte Porcellanschale aus
lässt es im Exsiccator erkalten, wobei es zu Pulver zerfällt. Hier-
wägt man 14,761 g ab und löst dieselben in Wasser zu genau
er Flüssigkeit auf. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0168 g Eisen [1]).
ehlenswerth ist es, zur genaueren Erkennung der Endreaction noch
zweite Maassflüssigkeit in zehnfacher Verdünnung zu bereiten,
e 1,476 g Bichromat in 1 Liter Flüssigkeit enthält und von welcher
ı 0,00168 g Eisen nachweist.

Das zu untersuchende Erz (0,5 bis 1,0 g) wird, wie gewöhnlich, in
ntrirter Salzsäure gelöst, die Lösung, ohne filtrirt zu werden, zum
n erhitzt, dann zur Reduction des vorhandenen Eisenchlorids vor-
g mit so viel Zinnchlorürlösnng (deren Menge nicht bestimmt zu
en braucht) versetzt, bis die Flüssigkeit farblos wird. Man kühlt

1) Besser noch ist es, den Titer unmittelbar durch einen Versuch zu be-
ien. Als Normaleisenlösung kann man die für die Zinnchlorürmethode
ete Normallösung benutzen, indem man sie ebenso behandelt als bei der
bestimmung in Erzen vermittelst der Bichromatmethode.

vollständig ab und fügt, um das etwa überschüssig zugesetzte Zinnchlorür zu zerstören, 5 bis 10 ccm Quecksilberchloridlösung hinzu. War man beim Zusatze des Zinnchlorürs vorsichtig gewesen, so darf hierbei eine nicht sehr starke Trübung entstehen; bildet sich ein starker weisser Niederschlag, so hatte man zu viel Zinnchlorürlösung gebraucht und bekommt leicht falsche Ergebnisse.

Nun beginnt der Zusatz der Bichromatlösung aus einer Hahn- oder Ventilbürette. Auf der Oberfläche eines weissen Porcellantellers hat man zuvor mit Hülfe eines Glasstabes eine grössere Anzahl Tropfen von Kaliumeisencyanidlösung vertheilt, um im Stande zu sein, rasch den Verlauf der Reaction zu verfolgen; ein daneben stehendes grösseres Becherglas mit Wasser dient zum Abspülen des Glasstabes, mit dem man die Probetropfen aus der Erzlösung entnahm. Man lässt aus der Bürette etwas Bichromatlösung zu der Erzlösung tropfen, rührt um, entnimmt mit einem feinen Glasstabe einen schwachen Tropfen der letzteren und vereinigt ihn auf dem Porcellanteller mit einem Kaliumeisencyanidtropfen. Blaufärbung zeigt noch vorhandenes Eisenchlorür an; der Zusatz von Bichromat muss fortgesetzt und die Tüpfelprobe wiederholt werden. Wird die Blaufärbung schwach, so geht man zweckmässig zu der in einer zweiten Bürette befindlichen verdünnten Bichromatlösung über. Man fährt mit dem Zusatze derselben so lange fort, bis mehrere Tropfen der Erzlösung mit einem Tropfen der Kaliumeisencyanidlösung vereinigt auch nach einigen Secunden keine Blaufärbung, sondern deutliche Braunfärbung hervorrufen, liest die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ab und berechnet daraus die Menge des Eisens.

3) *Chamäleonmethode.* Bei Zusatz einer Chamäleonlösung (Kaliumpermanganatlösung) zu einer Lösung, welche Eisenoxydul (Chlorür) und ... Säure enthält, wird das Eisen sofort zu Oxyd oxydirt, und ... Chamäleonlösung entfärbt[1]); sobald die Oxydation des Eisens ...det ist, färbt ein Tropfen der Chamäleonlösung die Flüssigkeit deutlich roth. Man ist also im Stande, mit grosser Schärfe die Beendigung der Reaction zu erkennen und, wenn der Wirkungswerth der Chamäleonlösung bekannt ist, den als Eisenoxydul in der Lösung zugegen gewesenen ...alt zu berechnen.

...erstellung der Maassflüssigkeit löst man etwa 5 g ... or Staub geschützten Salzes in 1 Liter Wasser. 1 ccm ... pricht ungefähr 0,0085 g metallischem Eisen; eine ... ers, wie bei der Bichromatmethode, ist jedoch nicht ... muss durch besonderen Versuch denselben ermitteln ... 6 Wochen prüfen. Bewahrt man die Lösung an ...

...saurer Lösung ist der Vorgang folgender:

$$...nO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O...$$

ı Orte und in gut verstöpselter Flasche auf, so dass sie vor Ein-
g von Staub und anderen organischen Körpern geschützt ist, so
sich oft Monate lang unverändert. Wegen der Einwirkung der
eonflüssigkeit auf alle organischen Körper lassen sich Quetsch-
retten bei ihrer Benutzung nicht anwenden. Am bequemsten
$^1/_{10}$ ccm getheilte Geissler'sche Ventilbüretten von 50 ccm Inhalt.

e Titerstellung der Chamäleonlösung lässt sich in verschiede-
ise bewirken. Am nächsten liegend ist die Anwendung metallischen
Man benutzt jenen schon bei der Zinnchlorürmethode erwähnten
draht mit 99,6 Proc. Fe, nachdem man ihn durch Abreiben mit
gel- und Fliesspapier vollständig von Oxyden und Schmutz ge-
hat. Da die Auflösung bei Luftabschluss bewirkt werden muss,
man sich zweckmässiger Weise des in Fig. 142 abgebildeten kleinen

Fig. 142.



ts [1]). Der Kolben *a* fasst 250 ccm und ist am Halse mit Marke
n. In denselben bringt man 1 bis 1,2 g des Eisendrahts, dann
00 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5); der kleine Kolben *c* ent-
gefähr 30 ccm ausgekochtes Wasser, durch welches das sich ent-
de Gas austreten muss. Nach Zusammensetzung des Apparates
man die Flüssigkeit in *a* bei geöffnetem Quetschhahn *b* allmälig
eden. Nach Verlauf von 15 bis 20 Minuten pflegt der Draht
dig gelöst zu sein, was man an dem Aufhören der Gasentwickelung
. Man entfernt die Flamme, schliesst den Quetschhahn für einige

[1]) aus Fresenius, Quant. Analyse.

ıigt man dieselbe, indem man sie in warmem Wasser bis zur
n Sättigung auflöst, dann das Gefäss zur raschen Abkühlung
asser stellt und unausgesetzt rührt. Die sich ausscheidenden
talle werden zum Abtropfen auf einen Glastrichter gebracht
ılligen Trocknung auf Fliesspapier in gewöhnlicher Zimmer-
ausgebreitet. Man bewahrt sie an einem nicht zu warmen
ıem gut verschlossenen Glase auf. Da sie gewöhnlich noch
ıgen Wasser eingeschlossen enthalten, welche auch beim
nicht entfernt werden, empfiehlt es sich, durch einen ver-
n Versuch mit Eisenlösung, welche in der oben beschriebenen
gestellt wird, ihren Wirkungswerth festzustellen. Gewöhnlich
iehalt an reiner Oxalsäure ungefähr 99 Proc. betragen.
dieser Oxalsäure löst man 1 bis 1,2 g in einem Messkolben von
nhalt in Wasser auf, verdünnt bis zur Marke, nimmt mit einer
ir jeden anzustellenden Versuch 50 ccm heraus, verdünnt mit
ıchen Menge Wasser, fügt 6 bis 8 ccm concentrirte Schwefel-
zu, erwärmt auf ungefähr 60° C. und lässt dann die Chamäleon-
intropfen. Anfänglich verliert sich die Färbung erst nach
ecunden, ist die Reaction aber einmal im Gange, so ver-
jeder Tropfen rasch, bis plötzlich ein Tropfen die ganze
t rosa färbt und dadurch die Beendigung der Reaction anzeigt.
Flüssigkeit während des Versuchs nicht abkühle (in welchem
'inwirkung der Chamäleonlösung verlangsamt und man leicht
üssen verleitet wird), muss der Zusatz der Maassflüssigkeit
kurzer Zeit bewirkt werden.

-chführung der Eisenbestimmung löst man, wie früher
0,5 bis 0,8 g des zu untersuchenden Erzes in concentrirter
ıtfernt allzu grossen Säureüberschuss durch Abdampfen,
etwas Wasser und reducirt zunächst das anwesende Eisen-
Stückchen eisenfreien Zinks, welche man zweckmässig in
durchlöcherten Platinschälchen in die Flüssigkeit einhängt.
der Reduction die Säure verbraucht werden und dem-
entwickelung aufhören, so fügt man einige Cubikcenti-
äure hinzu. Erwärmen der Flüssigkeit befördert den
ss. Derselbe wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit farblos
ıer Tropfen derselben einen auf einen Porcellandeckel
fen Kaliumsulfocyanidlösung nur noch schwach oder
röthlich färbt [1]. Man entfernt dann das überflüssige

[1] ...färbung (Reaction des Eisenchlorids oder Eisenoxyds) nur
...rfolgt, darf man nicht zu reichliche Mengen Sulfocyanid-
wenn keine Rothfärbung eintritt, prüfe man durch Zusatz
...unter Schwefelsäure, ob nicht Säuremangel die Ursache ist.
...r verlaufende Reduction des Eisenchlorids durch Zinnchlorür-
...ng des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs durch Queck-
...ei der oben beschriebenen Kaliumbichromatmethode) ist hier

4) Chamäleonlösung, wie sie zur Eisenbestimmung benutz (vergleiche Seite 418) und deren Titer auf Eisen in der früher be benen Weise bestimmt ist. Man multiplicirt den Eisentiter, d. durch 1 ccm der Lösung nachgewiesene Eisenmenge mit 0,49 sogleich den Titer auf Mangan für die in Rede stehende Meth erhalten.

Ausführung. In einem Becherglase von 400 bis 500 ccm Inh man von Manganerzen 0,1 bis 0,2 g, von manganreichen Eisenerze Spatheisensteinen) 0,5 g, von manganärmeren 1 bis 2 g in möglichst Salzsäure auf (bei Gegenwart organischer Substanz nach vorausgegan Glühen, bei eisenoxydulhaltigen Erzen unter Zusatz von Salpeter dampft zur Vertreibung der überschüssigen Säure im Wasserba Syrupsconsistenz ein und setzt zu dem Rückstande behutsam nur kaltes Wasser, dass das Eisenchlorid sich mit gelber Farbe löst. das Erz wenig Eisen bei viel Mangan, so fügt man vor dem Eindam viel manganfreie Eisenchloridlösung hinzu, dass der Eisengehalt min halb so gross als der Mangangehalt ist. In die kalte Lösung brin nun, ohne dieselbe zu filtriren, nach und nach unter stetem Umrü viel Calciumcarbonat, bis die Lösung eine braune Färbung ange hat und das Eisen sich auszuscheiden beginnt, alsdann 50 bis der Calciumhypochloridlösung; hierauf setzt man rasch kochendes hinzu, bis das Becherglas fast gefüllt ist und die Flüssigkeit ein peratur von mindestens 70° C. angenommen hat[1]), endlich Ca carbonat nach und nach in kleinen Mengen unter stetem Umrüh Flüssigkeit so lange, bis am Boden des Glases ein deutlicher Uebe des Calciumcarbonats sichtbar wird, welcher auch bei längere rühren nicht verschwindet. Ein allzu grosser Ueberschuss ist zu vermeiden. Man rührt die Flüssigkeit, welche deutlich nac riechen muss, noch einige Zeit um, bis die Kohlensäureentwi aufgehört hat und lässt den entstehenden Niederschlag, welch Eisen und Mangan enthält, absitzen. Sollte durch Bildung von mangansäure die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit r färbt sein, so setzt man einige Tropfen Alkohol hinzu und zum Sieden, bis die Färbung verschwunden ist. Zum Filtriren man ein möglichst kleines Filter; dasselbe soll nur so gross sei der Niederschlag auf demselben Platz findet. Die Erfüllung Bedingung ist für die Erlangung genauer Ergebnisse von Wich Zuerst lässt man einige Cubikcentimeter der klaren Flüssigkeit das Filter in ein Probirröhrchen laufen, fügt etwas Chloram lösung, dann einige Tropfen Schwefelammonium hinzu, um zu ob alles Mangan gefällt sei. Bleibt die Probe auch nach einig

[1]) Damit das Becherglas nicht zerspringe, giesse man das kochend nicht an den Wänden desselben hinunter, sondern in die Mitte, wo es si mit der vorhandenen Lösung mischt.

klar [1]), so filtrirt man vollständig und wäscht den Niederschlag **dem** Filter mit heissem oder kaltem Wasser so lange aus, bis eine **im** Probirröhrchen gebrachte Probe des Filtrats (1 bis 2 ccm), nach- **sie** durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, **ch** Zusatz eines Tropfens von mit Stärke versetzter Jodkaliumlösung **nach** einigem Stehen nicht mehr blau gefärbt wird (Abwesenheit **Chlors**). Diese Probe muss mit grosser Gewissenhaftigkeit aus- **führt** werden. Theilchen des Niederschlages, welche fest am Glase **n**, wäscht man im Glase selbst aus, ohne sie zu entfernen. Nach **ndigtem** Auswaschen (dasselbe pflegt selten längere Zeit als 30 Mi- **n bis** 1 Stunde zu beanspruchen) bringt man den Niederschlag sammt **r in** das vorher zur Lösung und Fällung benutzte Becherglas und **t mit** einer Pipette 25 bis 50 ccm der Eisenvitriollösung hinzu. Es **gt** in wenigen Minuten vollständige Lösung unter Reduction des **ngandioxyds** zu Manganoxydul. Die Lösung wird mit der doppelten **dreifachen** Menge Wasser verdünnt und nun mit der Chamäleon- **ng** ebenso wie bei der Eisenbestimmung titrirt. Die Anwesenheit **Filters** beeinträchtigt nicht merklich die Richtigkeit der Bestimmung, **hüte** man sich so viel als thunlich, dasselbe zu Brei zu zerrühren. **nem** zweiten Becherglase titrirt man nun eine ganz gleiche Menge **Eisenvitriollösung**, wie zum Auflösen des Niederschlages benutzt **e**; der Unterschied in der Menge der verbrauchten Chamäleon- **gkeit** ergiebt diejenige Menge Eisen, welche zur Reduction des **gandioxyds** verbraucht worden war und somit auch der oben mit- **eilten** Beziehung zufolge die vorhandene Menge von Mangan. Für **m der** in oben beschriebener Weise bereiteten Eisenvitriollösung sind **58 ccm** der nach S. 418 bereiteten Chamäleonlösung erforderlich [2]).

Volhard's Manganbestimmung. Von dem zu untersuchenden **löst** man so viel, dass die Lösung 0,3 bis 0,5 g Mangan enthält. **ersucht** man also eigentliche Manganerze, so ist 0,6 bis 1 g des Erzes **rderlich**, von gerösteten manganreichen Spatheisenerzen wird man **s 3 g**, von ungerösteten Spatheisenerzen wie von manganhaltigen **nneisenerzen**, Magneteisenerzen u. s. w. 3 bis 5 g bedürfen.

---

[1]) Enthielt die Flüssigkeit vorher Uebermangansäure, welche durch Alkohol **ört** wurde, so kann natürlich kein Mangan unoxydirt in Lösung geblieben **n**, und die Probe ist in diesem Falle entbehrlich. Zeigt dagegen eine Trü- **der** Probe, dass noch Mangan in Lösung ist, so kann man versuchen, Erhitzen der Lösung bis nahe zum Sieden, schwaches Ansäuern mit **äure**, Zusatz von noch etwas Calciumhypochloritlösung und Calcium- **nat** dasselbe zu fällen; gerathener dürfte es in den meisten Fällen sein, vornherein eine zweite Probelösung in Bereitschaft zu halten und dieselbe **telle** der ersten zu benutzen.

[2]) Durch Aufbewahrung der Eisenvitriollösung bei Luftabschluss, etwa in Apparate wie für die Zinnchlorürlösung (Fig. 141, S. 415), würde man **jedesmalige** Titrirung derselben umgehen können; doch ist die Zeitersparniss **bei** nicht erheblich.

Das Erz wird in concentrirter Salzsäure, wenn es Eisenoxydul enthält, unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Ist die Zersetzung beendigt, so fügt man für jedes Gramm gelösten Erzes 1,5 bis 2 g concentrirte Schwefelsäure zu der in einer Porcellanschale befindlichen Lösung und dampft alsdann auf dem Sandbade ein, bis die Salzsäure völlig ausgetrieben ist und die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Den Rückstand spült man mit Wasser in eine Literflasche, lässt die Sulfate sich vollständig lösen, neutralisirt die freie Säure der Hauptmenge nach durch Natriumcarbonatlösung und fällt das Eisen durch allmäligen Zusatz von in Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyd. Alsdann füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser, mischt, lässt etwas absitzen und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in eine trockene Flasche. Für jede anzustellende Probe misst man von dem Filtrate genau 200 ccm in eine Kochflasche, säuert mit 2 bis 4 Tropfen Salpetersäure an und erhitzt zum Sieden. Zu der heissen Lösung setzt man aus einer Bürette Chamäleonlösung, wobei man häufig stark umschüttelt, und fährt mit dem Zusatze fort, bis die über dem entstehenden braunen Niederschlage von Manganhyperoxyd stehende Flüssigkeit eben bleibend roth gefärbt erscheint (Reaction: $3\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 + 7\,H_2O = 5\,MnO_2, H_2O + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$). War der Titer der Chamäleonlösung auf Eisen bekannt, so hat man denselben mit 0,2946 zu multipliciren, um den Titer auf Mangan nach **Volhard's** Methode zu erhalten.

Eine zweite Probe von 200 ccm behandelt man in derselben Weise.

Bestimmung des Phosphors (beziehentlich auch des Arsens). Von den beiden nachfolgend beschriebenen Methoden ist die als Molybdatmethode bezeichnete in den meisten Fällen die geeignetere, da ihre Durchführung einen um 24 Stunden geringeren Zeitaufwand als die der anderen Methode erfordert, während sie, besonders bei kleinem Phosphorgehalte, an Zuverlässigkeit dieser nicht nachsteht. Nur wenn der Phosphorgehalt des Erzes ein sehr beträchtlicher oder wenn das Erz stark arsenhaltig ist, empfiehlt sich die Benutzung der Magnesiamethode.

Molybdatmethode (nach **Eggertz** und **Tamm**). Man benutzt von phosphorarmen Erzen 5 bis 8 g, von phosphorreicheren 1 bis 2 g. Enthält das Erz organische Substanz, so glüht man dasselbe nach dem Abwägen in einem Porcellantiegel bei dunkler Rothgluth unter Luftzutritt und löst dann in concentrirter Salzsäure. Die Lösung wird am geeignetsten in einem nicht zu grossen Becherglase bewirkt, dann aber spült man den Inhalt in eine Abdampfschale, fügt, wenn das Erz Eisenoxydul enthält, Salpetersäure hinzu und dampft auf dem Sandbade ein. Der Rückstand wird in gelinder Wärme mit concentrirter Salzsäure behandelt (5 bis 6 ccm auf je 1 g Erz), dann mit Wasser versetzt und die Lösung filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibende Kieselsäure wäscht man mit Wasser aus, das Filtrat und Waschwasser aber engt man in einer Porcellanschale so weit ein, dass ihre Menge für 1 bis 2 g Erz

r 20 ccm, für 8 g Erz nicht über 50 ccm beträgt. In ein Becherglas ngt man alsdann eine der Erzlösung mindestens gleiche Menge Amniummolybdatlösung [1]), erwärmt dieselbe auf ungefähr 40° C., giesst Erzlösung aus der Schale allmälig unter Umrühren zu der Molybdatung, spült die Schale mit einer geringen Menge Wasser nach und lt die Flüssigkeit vier Stunden lang an einen warmen Ort. Ein er von nicht über 5 cm Durchmesser wird inzwischen bei 120° geknet und alsdann gewogen [2]). Auf dasselbe bringt man den gelben phorniederschlag, nachdem man eine Probe der über demselben enden Flüssigkeit durch Zusatz von Molybdatlösung geprüft hat, ob Phosphorsäure gefällt ist; das Auswaschen wird mit Wasser, dem a 1 Proc. Salpetersäure zugesetzt hat, bewirkt und so lange fortetzt, bis das Durchlaufende keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. glichste Beschleunigung des Auswaschens (wo es angeht, durch Abgen) ist wünschenswerth, weil sonst leicht kleine Mengen des Niederlages wieder in Lösung gehen. Nach beendigtem Waschen trocknet n den Niederschlag sammt dem Filter in einem auf 120 bis 130° C. rmten Luftbade während mindestens einer halben Stunde, wobei Filterpapier eine blaugrüne Färbung annimmt, und wägt dann rasch, der getrocknete Niederschlag mit Begierde Feuchtigkeit anzieht. Thle. des in dieser Weise getrockneten Niederschlages enthalten Thle. Phosphor oder 3,76 Thle. P_2O_5 [3]).

Magnesiamethode (nach Sonnenschein). Die Lösung des Erzes die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdatlösung erfolgt ganz in selben Weise wie bei der vorstehend beschriebenen Methode. Enthält Erz Arsen und soll dasselbe bestimmt werden, so muss schon beim lösen Salpetersäure oder Kaliumchlorat zugesetzt werden, um das en in Arsensäure überzuführen; nach Zusatz von Molybdatlösung s die Flüssigkeit statt vier Stunden mindestens 12 Stunden stehen. n filtrirt alsdann die Lösung, wäscht den Niederschlag durch Decanm im Becherglase aus (mit salpetersäurehaltigem Wasser wie bei der lybdatlösung oder mit einer Lösung von 15 Thln. Ammoniumnitrat in Thln. Wasser), löst ihn, wenn das Filtrat keine Eisenreaction mehr

---

[1]) Um das Anhaften des entstehenden gelben Niederschlages an der Glasd zu verhüten, empfiehlt es sich, das Becherglas zuvor mit Ammoniak und n mit reinem Wasser auszuspülen, ohne es mit einem Tuche auszutrocknen.

[2]) Das Trocknen lässt sich ersparen, wenn man den Feuchtigkeitsgehalt Filter, welcher nur sehr unbedeutenden Schwankungen unterliegt, ein- für mal ermittelt und in Rechnung stellt. Meistens wird derselbe 5 bis $5\frac{1}{2}$ Proc. dem Gewichte des ungetrockneten Filters betragen.

[3]) Es möge hierbei ausdrücklich erwähnt werden, dass die Fällung der phorsäure aus salzsaurer statt — wie früher vorgeschrieben wurde — aus etersaurer Lösung vollständig zuverlässig ist, sofern man in der beschrien Weise verfährt und insbesondere einen grossen Säureüberschuss verdet. Sollte sehr viel Säure zugegen sein, so empfiehlt es sich, durch Zusatz Ammoniak den Ueberschuss abzustumpfen.

erkennen lässt, in Ammoniak auf, filtrirt die Lösung durch das vorh benutzte Filter in ein frisches Becherglas, wobei auch die auf dem Filt befindlichen Theile des Niederschlages sich lösen, und wäscht das Filt mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak, 3 Thle. Wasser) aus. I der filtrirten kalten Lösung fällt man durch Zutröpfeln von Amm magnesiumchloridlösung die Phosphorsäure und Arsensäure aus. Nach vierstündigem Stehen bringt man den Niederschlag auf ein Filter u wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser aus. War das Erz frei v Arsen, so wird der Niederschlag getrocknet, vom Filter mit Hülfe ei feinen Pinsels vollständig getrennt[1]), in einem Platintiegel zuerst gelin schliesslich stark geglüht und als Magnesiumpyrophosphat (mit 63,96 Pr Phosphorsäure = 27,95 Proc. Phosphor) gewogen. Enthielt das E jedoch Arsen, so wird der noch feuchte Niederschlag in Salzsäure gel und in die in einem Kölbchen befindliche Lösung anhaltend Schwef wasserstoff geleitet, während man dieselbe auf etwa 70° C. erwärmt u dann, ohne das Einleiten zu unterbrechen, wieder abkühlen läs Schwefelarsen und gewöhnlich etwas Schwefelmolybdän fallen aus. M lässt den zugestopften Kolben einige Stunden stehen, filtrirt und wä mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Filtrat, welches Phosphorsäure enthält, wird zur Zerstörung des Schwefelwassers und Einengung mit Zusatz von etwas Kaliumchlorat erwärmt und n dem Erkalten mit noch etwas Ammonmagnesiumchloridlösung und Ammoniak in ziemlich reichlichem Ueberschusse versetzt. Den en stehenden Niederschlag behandelt man wie oben beschrieben wu Zur Bestimmung des Arsens spritzt man den durch Schwefelwasserst erhaltenen Niederschlag in ein Bechergläschen, setzt Salzsäure u Kaliumchlorat zu, erwärmt längere Zeit, filtrirt den etwa ausgeschiede Schwefel ab, engt auf eine ganz geringe Menge ein, versetzt mit Amm niak in reichlichem Ueberschuss, dann mit Ammonmagnesiumchlor lösung und lässt 24 Stunden stehen. Alsdann bringt man den Nied schlag auf ein kleines Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Was aus, trocknet, entfernt den Niederschlag so viel wie möglich vom Fil feuchtet das letztere mit Ammoniumnitratlösung, trocknet es, äsch und vereinigt den Rückstand mit dem Niederschlage in ei ellantiegel. Zunächst erwärmt man denselben nur im Luftbade a 130° C., dann zwei Stunden lang auf einem Sandbade, bis

[1]) Gelingt die Trennung des Niederschlages vom Filter nicht vollst muss das Filter in kleine Stücke zerschnitten werden, welche man n der Höhlung eines Platindeckels einäschert, worauf man den Rückstan dem im Tiegel befindlichen Niederschlage schüttet. Die Arbeit ist indess lich mühsam, da die Filterkohle nur schwierig verbrennt. Anderentheils Betracht, dass der auf dem Filter befindliche Niederschlag sehr volu dass somit kleine Mengen desselben, welche bei dem Ablösen mit wa auf dem Filter zurückbleiben sollten, kaum im Stande sind, n hiede in den Endergebnissen der Analyse hervorzurufen, s nicht übermässig gross ist.

[illegible]ker auf einer Eisenplatte, schliesslich über der freien Flamme all[illegible] bis zum Glühen. Der Rückstand besteht aus Magnesiumarsenat [illegible] 48,42 Proc. Arsen.

Schwefel. Derselbe tritt vorwiegend in Sulfiden (Kiesen, Glanzen [illegible] Blenden) auf, welche in den Erzen eingesprengt sind; doch sind [illegible] Sulfate (Gyps, Anhydrid u. a.) nicht selten. Zur Bestimmung des [illegible]*samtschwefelgehalts*, er möge in der einen oder anderen Form auf[illegible], empfiehlt sich folgende

Methode von Eggertz. Man bereitet sich eine Lösung von 10 g [illegible] Kaliumchlorat (auf Schwefelsäure zu prüfen) in 200 ccm Wasser, [illegible] dieselbe in einem geräumigen Becherglase oder Kolben zu 5 g des [illegible]pulverten Erzes, erhitzt zum Sieden und setzt dann nach und nach, [illegible]end die Flüssigkeit in vollem Kochen erhalten wird, 60 ccm Salzsäure [illegible] 1,12 specif. Gewicht hinzu. Man kocht nun ununterbrochen $^3/_4$ bis [illegible]nde lang, fügt unter Umständen noch etwas Säure hinzu und ver[illegible]pft schliesslich im Wasserbade in einer Schale zur Trockne. Der [illegible]stand wird mit 10 ccm Salzsäure und 30 ccm Wasser befeuchtet, im [illegible]erbade erwärmt, bis das Eisenchlorid vollständig gelöst ist, hierauf [illegible] die Lösung mit noch etwa 20 ccm Wasser verdünnt und derartig [illegible] ein Filter abgegossen, dass das Ungelöste, welches aus Kieselsäure, [illegible]setzten Silicaten, aber auch aus Sulfaten des Bleies, Calciums, Baryums [illegible] Strontiums bestehen kann, möglichst vollständig in der Schale oder [illegible] Glase zurückbleibt. Man giebt alsdann zu diesem Zurückgebliebe[illegible] bevor es ausgewaschen wird, 5 ccm Salzsäure nebst 15 ccm Wasser [illegible] erwärmt damit unter fleissigem Umrühren im kochenden Wasser[illegible] einige Zeit, wobei das vorhandene Calciumsulfat völlig gelöst wird. [illegible] filtrirt man und wäscht den Rückstand so viel wie möglich, ohne [illegible] aufs Filter zu bringen, mit warmem Wasser aus, bis das Ablaufende [illegible] Kaliumsulfocyanid oder Kaliumeisencyanür keine Eisenreaction [illegible] erkennen lässt. Das Filtrat erwärmt man zur Ausfällung der [illegible]wefelsäure auf Siedhitze, setzt 2 bis 4 ccm Baryumchloridlösung hinzu, [illegible] noch einige Minuten im gelinden Sieden, lässt abkühlen, versetzt [illegible] Abstumpfung der überschüssigen Säure mit etwas Ammoniakflüssig[illegible], rührt um und lässt das Ganze mindestens 24 Stunden an einem [illegible]men Orte absitzen. Enthält das Erz Blei, Baryum oder Strontium, [illegible]dass Sulfate dieser Metalle sich in dem beim Auflösen des Erzes ge[illegible]enen Rückstande finden, so trocknet man denselben, schmilzt ihn [illegible] seinem fünffachen Gewichte Kaliumnatriumcarbonat, behandelt die [illegible]elze mit Wasser, leitet, falls Blei zugegen war, zur Ausfällung des[illegible] Kohlendioxyd in die Flüssigkeit, filtrirt, dampft das Filtrat mit [illegible]säure im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit [illegible]säure, löst in Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und [illegible] aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid wie oben [illegible]chrieben.

warzer Rückstand, so muss derselbe abfiltrirt und derselben Be-
dlung aufs Neue unterzogen werden. Die durch das Aufschliessen
ltene Lösung vereinigt man mit der beim Behandeln des Erzes mit
säure entstandenen, neutralisirt dann in der Kälte mit Natriumcar-
atlösung so weit, bis die Flüssigkeit eben anfängt trübe zu werden
auch bei längerem Umschütteln sich nicht wieder klärt, fügt auf
Erz 1 g Natriumacetat hinzu, erhitzt zum gelinden Sieden und leitet
rend desselben mindestens 30 Minuten lang Chlorgas ein [1]. Von
zu Zeit fügt man einige Tropfen Natriumcarbonatlösung zur
sigkeit, um dieselbe annähernd neutral zu erhalten; bei Beendigung
Einleitens von Chlor steigert man den Zusatz von Natriumcarbonat-
ng bis zur schwach alkalischen Reaction. Alles Chrom wird hierbei
Chromsäure oxydirt und bleibt in Lösung; in dem entstehenden
erschlage finden sich das Eisen, die Thonerde, Mangan (als Hyper-
) und die Carbonate des Calciums, Magnesiums u. s. w. [2]. Man
ht mit heissem natriumacetathaltigem Wasser gut aus und prüft
kleine Menge des Rückstandes vor dem Löthrohre oder durch
elzen mit Salpeter und Soda (S. 405), ob derselbe chromfrei ist.
dieses nicht der Fall und durch ferneres Auswaschen der Chrom-
lt nicht auszuziehen sein, so muss der Niederschlag in Salzsäure
t und das Verfahren wiederholt werden; bei ausreichend lange fort-
tem Einleiten von Chlor jedoch gelingt die Trennung fast immer
beim ersten Male ganz vollständig. Das chromsäurehaltige Filtrat
mit Salzsäure angesäuert, dann mit schwefliger Säure (oder doppelt-
efligsaurem Natrium) versetzt und erhitzt, um die Chromsäure zu
moxyd zu reduciren. Durch Ammoniakzusatz und längeres Kochen,
die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, wird das
moxyd gefällt, durch heisses Wasser gut ausgewaschen, getrocknet,
Porcellantiegel geglüht und gewogen.

Den durch Kochen der neutralisirten Lösung erhaltenen Nieder-
g von Eisenoxyd u. s. w. kann man in Salzsäure auflösen und zur
mmung der betreffenden Körper in der unten beschriebenen Weise
e Gesammtanalyse) verwenden.

Das Aufschliessen des Erzes kann statt durch Glühen mit Kalium-
erstoffiuorid auch durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Baryum-
roxyd bewirkt werden. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so
dieses Verfahren in Anwendung kommen; ein Nachtheil desselben
doch, dass die Platintiegel stark dabei angegriffen werden.

---

[1] Man reibt 100 g Braunstein und 150 g Kochsalz zusammen, giesst ein
ltes Gemisch von 60 ccm englischer Schwefelsäure mit 130 ccm Wasser
er und erwärmt allmälig in einem mit Abzugsrohr versehenen Kolben.

[2] War das Erz bleihaltig, so würde auch Bleichromat in den Niederschlag
hen können. Es ist deshalb in diesem Falle nothwendig, das Blei vorher
Schwefelwasserstoff (wie unten bei der Gesammtanalyse beschrieben) aus-
eiden.

Titr

Erz, quantitativ

Man behandelt

zur Trockne, löst

den Rückstand

kaliumcarbonat

auf mit überschüssiger

dem Wasserbade

mit concentrirte Salz-

Wasser und filtrirt

muss sich, nachdem

Kochen mit Natriumcarbonat

frei ist von Titansäure.

igt und nach Zusatz

bis alle Salzsäure

beginnt. Man

chen beginnt.

irt das vorhandene Natrium

schwefligsaurem

wie es angeht,

erhitzt die Lösung in

bedeckt wird.

Zeit etwa

Lösung stets

derselben aber

Niederschlag

Natriumcarbonat

gebt alle Phosphor

zurück. Man

Drei

des

flüchtig

genes

dicht

Sorge

densirte

1) Litera

Aufl. 2, 40

2) Eine

mmung des

Post, Chemi

Richtung des Luftstromes ist zweckmässig), leite nach beendigt setzung und nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit t Luft hindurch und wäge dann rasch das Absorptionsrohr.

Die organische Substanz lässt sich bei solchen Erzen nur Elementaranalyse (Verbrennung im Sauerstoffstrome, Auffangen bildeten Kohlendioxyds im gewogenen Kaliapparate, des Wassers im calciumrohre) wie bei Untersuchnng von Brennstoffen ermitteln. neben Kohlenstoff und Wasserstoff Kohlendioxyd und Wasser i enthalten sind, müssen dieselben in besonderen Proben bestimmt u der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bei der Elementar in Abzug gebracht werden. Für die Praxis hat jedoch eine solch genaue, immerhin aber umständliche Bestimmung der organisch stanz selten grossen Werth; es genügt meistens, wenn man, n alle sonstigen Bestandtheile eines Erzes ihrem Gewichte nach e worden sind, das an 100 Proc. Fehlende als organische Substa ziehentlich incl. Wasser) annimmt.

Kohlendioxyd. Bei der verhältnissmässig geringen Wich welche eine durchaus scharfe Kohlendioxydbestimmung für die V

Fig. 143.



barkeit eines Eisenerzes besitz ausreichend, wenn man diese telung aus dem Gewichtsverlu leitet, welchen das Erz bei d handlung mit Säuren erfährt. den zahlreichen für eine solche suchung vorgeschlagenen App ist der in Fig. 143 abge Fresenius-Will'sche (welch dieser Benennung in allen H gen chemischer Geräthe käufl nach meinen Erfahrungen d fachste und für diesen Fall dienlichste. Das Kölbchen *A* 50 ccm, das Kölbchen *B* 40 ccm Inhalt. *A* enthält das abgewoge (1 g) und 15 ccm ausgekochtes Wasser; *B* ist bis zur Hälfte Volumens mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Da die S durchaus luftdicht schliessen müssen, empfiehlt es sich, Kau stöpsel anzuwenden, jedoch möglichst kleine, damit das Gewic Apparates nicht übermässig erhöht werde. Das Glasröhrchen a seinem oberen Ende durch ein kleines Stück Kautschukschlauch eingestecktem Glasstäbchen verschlossen. Nachdem der zusammeng Apparat gewogen ist (das Gewicht desselben beträgt gewöhnlich ca. saugt man vorsichtig an dem Rohre *d*, wobei sofort einige Lu aus *A* nach *B* übertreten. Die Schwefelsäure steigt demzufolge, ›an mit Saugen aufhört, in dem linken Schenkel des Rohres *c* u

e Höhe empor und man beobachtet einige Secunden, ob sie in ı Stande verharre, um sich zu vergewissern, dass der Apparat ıchliesst. Dann saugt man mehr Luft aus *d* und veranlasst hiereinen kleinen Theil der Schwefelsäure, nach *A* überzufliessen. ıdioxyd entwickelt sich und wird gezwungen, durch die Schwefelin *B* zu entweichen und dabei ihre mitgenommene Feuchtigkeit ben. Wenn die Entwickelung nachlässt, führt man aufs Neue elsäure aus *B* nach *A* über und wiederholt dieses so oft, als den erneuten Zusatz noch Gasentwickelung eintritt, ohne dass die Sperrflüssigkeit in *B* vollständig erschöpft werden darf. Nun ıt man den Kolben *A* allmälig über einer kleinen Flamme bis zum ın Sieden, wobei gewöhnlich ein nochmaliges stärkeres Entweichen ıhlendioxyd eintritt, und setzt dieses Erwärmen so lange fort, als och Gasblasen entweichen. Dann entfernt man den Verschluss *b* n Rohre *a*, verbindet das Ende dieses Rohres durch einen Kautchlauch mit einem Chlorcalciumrohre oder einem U-Rohre, gefüllt nssteinstücken, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, tfernt die Flamme unter *A*. In Folge der beginnenden Abkühitt sofort getrocknete Luft durch *a* nach *A* ein; während dieser hliesst man zweckmässig das Rohr *d* durch ein Kautschukröhrchen ıpfen, saugt schliesslich, wenn die Abkühlung beendet ist und ıuftblasen mehr in *A* aufsteigen, kurze Zeit an *d*, um alles im te etwa noch vorhandene Kohlendioxyd zu entfernen, steckt auf ıhr *a* wieder den bei dem Beginne des Versuchs benutzten Verund wägt.

ıch bei Untersuchung kalkspathhaltiger Eisenerze erhielt ich durch lethode befriedigendere Resultate als durch Anwendung von Salzur Zersetzung in einem entsprechend geänderten Apparate [1]).

Gesammtanalyse. Die Bestimmung des Eisens, Mangans, ors kann entweder in besonderen Proben, wie oben beschrieben ausgeführt oder auch mit der Bestimmung der übrigen Körper gt werden; zur Bestimmung des Schwefels, der Titansäure, der säure empfiehlt es sich, in jedem Falle besondere Proben zu ver-. Bestimmt man Wasser und organische Substanz, so kann der ustreibung dieser Körper hinterbleibende Rückstand noch für die nung der übrigen Körper benutzt werden, sofern es etwa an ıbstanz mangelt; bequemer ist es jedoch, auch hierfür eine beı Probe zu benutzen.

estimmung der Kieselsäure, des Eisens, der Phosphordes Mangans, Calciums, Magnesiums, wenn durch

---

[1]) eber andere Apparate und Methoden zur Kohlendioxydbestimmung vergl. us, Quantitative Analyse. 6. Aufl., 1, 444; über directe Bestimmenda S. 449; ferner Rose-Finkener, Handbuch der analytischen 6. Aufl., 2, 783.

Schwefelwasserstoff fällbare Körper nicht in Mengen zugegen sind, dass ihre Bestimmung noth erscheint.

Die in der Ueberschrift genannten Körper sind diejenigen, fast jedem Eisenerze gefunden werden. Man behandelt 2 bi feingepulverten Erzes mit concentrirter Salzsäure, welcher ma das Erz eisenoxydulhaltig war, etwas Salpetersäure zusetzt, da beendigter Zersetzung im Wasserbade ein[1], setzt zu dem R nur eben so viel Salzsäure, wie zur Lösung erforderlich ist, dan filtrirt, wäscht die zurückbleibende Kieselsäure mit Wasser au Ablaufende von Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trockn im Platintiegel, nachdem man das Filter für sich am Platind brannt und den Rückstand mit der in dem Tiegel befindliche säure vereinigt hatte, und wägt[2].

Selten jedoch ist die auf diese Weise erhaltene Kieselsä rein. Für genaue Untersuchungen und in jedem Falle dann, Kieselsäure gefärbt sein sollte, schliesst man sie durch Schm der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat auf, weicht die in Wasser auf, setzt Salzsäure in reichlichem Ueberschusse zu im Wasserbade zur völligen Trockniss, befeuchtet den Rück concentrirter Salzsäure, löst die Salze durch Zusatz von W filtrirt die nunmehr reine Kieselsäure ab. Die beiden Filtrat in diesem Falle vereinigt und folgendermaassen behandelt:

Acetat-Methode. Die Lösung, in welcher alles Eisen (Chlorid) zugegen sein muss (Prüfung eines Tropfens auf einem deckel mit Kaliumeisencyanid) und welche nicht gar zu concen darf, wird in einem ausreichend grossen Kolben durch allmälig von Natriumcarbonatlösung so weit neutralisirt, wie es ange dass ein bei längerem Umschütteln bleibender Niederschlag Diese Arbeit muss mit Vorsicht und Geduld ausgeführt werden Zusatz darf schliesslich nur in kleinen Tropfen geschehen. Ma den richtigen Sättigungsgrad der Flüssigkeit an einer beginnen bung ohne wirklichen Niederschlag; nur bei längerem Stehen ein solcher bilden. Sollte aus Versehen zu viel Natriumcarbonat sein, so wird der entstandene Niederschlag durch tropfenweise

[1] Sofern das Erz keine lösliche Kieselsäure enthält, kann das völlige Eindampfen im Wasserbade auf eine Verjagung der üb Säure beschränkt werden. Benutzung des Sandbades zum Eindam leicht Veranlassung zur Verflüchtigung von Eisenchlorid, wenn die T zu hoch steigt.

[2] Rascher noch gelangt man zum Ziele, wenn man das noch f ter sammt seinem Inhalte mit der Spitze nach oben in den Tiegel b fangs gelinde und allmälig stärker erhitzt. Die Kohle verbrennt h ständig und Verluste sind nicht zu befürchten, wenn man mit einig verfährt.

ure wieder aufgelöst und dann aufs Neue die Sättigung mit ganz unter Natriumcarbonatlösung vorgenommen. Nun fügt man circa m concentrirte Essigsäure und auf 1 g gelöstes Erz $^3/_4$ g käufliches umacetat zu der Lösung und erhitzt zum Sieden. Eisenoxyd, erde und Phosphorsäure fallen hierbei vollständig aus, Mangan-l und alkalische Erden bleiben in Lösung. Nachdem die Flüssig-kurze Zeit im Sieden erhalten worden ist, lässt man den Nieder-g sich absetzen, decantirt die Flüssigkeit (welche völlig farblos und deutlich sauer reagiren muss) durch ein geräumiges Filter und it den Niederschlag mit heissem natriumacetathaltigem Wasser us [1]).

Alsdann bringt man denselben unter Zuhülfenahme eines Horn- oder llanspatels vom Filter in ein Becherglas, breitet das Filter, um die emselben zurückgebliebenen Reste des Eisenniederschlages zu lösen, er Porcellanschale flach aus, giesst einige Cubikcentimeter Salpeter-darüber, erwärmt, filtrirt die entstandene Lösung durch ein kleines zu dem in dem Becherglase befindlichen Niederschlage und wäscht ilter in der Schale so lange mit Wasser aus, bis das Ablaufende Rhodankalium keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Durch rmen des Inhalts des Becherglases bringt man den Niederschlag in ıg; ein fernerer Zusatz von Salpetersäure wird nur dann gegeben, die schon vorhandene auch bei längerem Erwärmen nicht zur ıg ausreichen sollte. Man lässt auf Zimmertemperatur abkühlen, die Flüssigkeit in einen Messkolben von $^1/_4$ oder $^1/_2$ l Inhalt, ver-bis zur Marke, mischt und theilt die Lösung, um einen Theil ben, nachdem er durch Eindampfen eingeengt worden ist, zur Be-ıung der Phosphorsäure nach einer der auf Seite 424 beschrie-Methoden zu benutzen (sofern man nicht vorzieht, die Phosphor-in besonderer Probe zu bestimmen); einen andern Theil der Lösung war so viel, dass derselbe 1 bis 1,5 g gelösten Erzes enthält, ver-›t man zur Bestimmung der Thonerde und des Eisens.

Zu diesem Zweck bringt man die abgemessene Lösung in eine llanschale (nicht Glasgefäss), erhitzt, fügt Ammoniak in geringem schusse hinzu, kocht einige Zeit, bis der Ammoniakgeruch beinahe ıwunden, lässt absitzen, bringt den Niederschlag auf ein nicht zu s Filter, wäscht aus (bis ein Tropfen des Waschwassers auf dem bleche bei Verdampfung in gelinder Temperatur keinen Rückstand hinterlässt), trocknet vollständig, entfernt den Niederschlag so viel ıöglich vom Filter, verbrennt dieses am Platindrahte und äschert einem Porcellantiegel vollständig ein, vereinigt alsdann die Asche

---

[1]) Zur Prüfung, ob derselbe genügend rein sei, kann man einige Tropfen ıschwassers mit Ammoniak, dann mit einem Tropfen Natriumphosphat-versetzen. Die Flüssigkeit muss hierbei auch nach einigem Stehen voll-klar bleiben.

mit dem Niederschlage, glüht beides im Porcellantiegel [1]) erst bei klein zuletzt bei starker Flamme etwa 30 Minuten lang, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der gewogene Rückstand besteht aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure. Hat man den Eisengehalt nicht etwa schon in einer besonderen Probe des Erzes bestimmt, so schüttet man den Niederschlag nach dem Wägen in ein Becherglas von etwa 250 ccm Inhalt, giesst 25 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, bedeckt das Glas mit einem Uhrschälchen und erwärmt auf dem Sandbade, bis alles Eisenoxyd sich gelöst hat und in der Flüssigkeit nur noch weisse Flocken ungelöst gebliebener Thonerde schwimmen. Die Lösung pflegt nach längstens einer Stunde beendet zu sein. Durch Titriren der Lösung mit Zinnchlorür findet man den Gehalt an metallischem Eisen; multiplicirt man dieses mit $^{10}/_{7}$, so erhält man das Gewicht des Eisenoxyds in dem gewogenen Niederschlage.

Der Phosphorgehalt des Erzes wird in einem besonderen Theil der Lösung bestimmt; es lässt sich hieraus leicht das Gewicht der in dem Niederschlage enthaltenen Phosphorsäure bestimmen; das Gewicht des Eisenoxyds und der Phosphorsäure von dem Gesammtgewichte des Niederschlages abgezogen ergiebt das Gewicht der Thonerde [2]).

Die bei der Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde und Phosphorsäure durch Kochen mit Natriumacetat von dem Niederschlage ablaufende farblose Flüssigkeit wird in einem Becherglase, wenn sie stark sauer sein sollte, mit etwas Natriumcarbonatlösung bis zur schwach sauren Reaction, dann mit einigen Tropfen Brom versetzt und zum Sieden erhitzt. Alles Mangan fällt als Hyperoxydhydrat aus. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist, bringt den Niederschlag auf ein kleines Filter und wäscht ihn gut aus. Ist seine Menge nicht beträchtlich, so trocknet man ihn, glüht ihn im Platintiegel und wägt den Rückstand als Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, mit 72,08 Proc. Mn = 93,01 Proc. MnO. Derselbe enthält jedoch regelmässig gewisse Mengen von Alkalien oder alkalischen Erden. Dieser Umstand ist praktisch zwar ohne Bedeutung, sofern der Mangangehalt des Erzes nicht

---

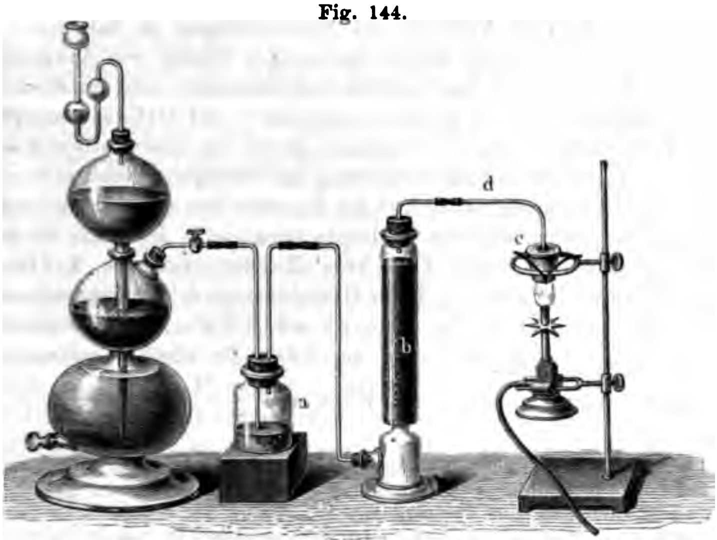
[1]) Platintiegel sind zum Glühen von Eisenoxyd nicht empfehlenswerth, da sie leicht Veranlassung zur Abgabe von Sauerstoff aus dem Eisenoxyd und damit zur Entstehung niedrigerer Oxydationsstufen geben.

[2]) Es muss hier erwähnt werden, dass bei der Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde und der Phosphorsäure durch Ammoniak leicht ein Theil der letzteren in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, sofern die Menge der Phosphorsäure bedeutend war und man einen grossen Ammoniaküberschuss angewendet hatte. Es empfiehlt sich also, das ammoniakalische Filtrat durch Zusatz von Magnesialösung auf Phosphorsäure zu prüfen und, falls ein Niederschlag entstehen sollte, denselben zu sammeln, zu glühen und zu wägen, um dessen Phosphorsäuregehalt bei der Berechnung der Thonerde berücksichtigen zu können.

Bei der vorausgehenden Fällung durch Kochen mit Natriumacetat wird ... die Phosphorsäure vollständig mit dem Eisen und der Thonerde ... ...en.

einige Procente hinausgeht, kann jedoch bei höherem Mangan-
lte erhebliche Unrichtigkeiten hervorrufen. In diesem Falle em-
lt es sich, den Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen und das
gan in anderer Form zu bestimmen. Verschiedene Methoden sind
ür anwendbar. Zur Bestimmung als Mangansulfür erhitzt man die
ng zum Sieden, fügt Ammoniak in einigem Ueberschusse, dann
liches Schwefelammonium hinzu, kocht 10 Minuten lang, lässt etwas
ihlen, setzt noch einige Tropfen Schwefelammonium hinzu, so dass
lüssigkeit stark nach demselben riecht, lässt kurze Zeit absitzen,
rt rasch durch ein doppeltes Filter und wäscht mit schwefelammon-
gem Wasser aus. Der Niederschlag von Mangansulfür, welcher
hroth oder (bei starkem Kochen) grünlich aussieht, wird getrocknet,

Fig. 144.



ien Tiegel mit durchlochtem Deckel gebracht, die Filterasche wird
uf geschüttet, der Tiegelinhalt mit Schwefelblumen bestreut und im
erstoffstrome anfangs gelinde, später stark geglüht. Man bedient
dazu des in Fig. 144 abgebildeten Apparats. Aus dem links er-
ichen Kipp'schen Wasserstoffentwickelungsapparate geht das Gas
die Waschflasche *a* mit concentrirter Schwefelsäure, den Chlor-
mapparat *b* nach dem das Schwefelmangan enthaltenden sogenann-
ose'schen Tiegel *c* mit durchlochtem Deckel und gekrümmtem
d, welches mit einer Scheibe auf dem Deckel ruht und mit seinem
in den Tiegel hineinragt. Man sorge dafür, dass der ganze Ap-
und insbesondere auch der Tiegel mit Wasserstoffgas angefüllt ist,
die Flamme unter demselben entzündet wird. Nach beendigtem
n lässt man den Tiegel im Wasserstoffstrome bis auf etwa 100°

dann im Exsiccator vollends erkalten. Das zurückbleibende Mangan-sulfür enthält 63,15 Proc. Mn = 81,54 Proc. MnO [1]).

Ist der Mangangehalt sehr beträchtlich, so empfiehlt sich eine maassanalytische Bestimmung in besonderer Probe [2]).

Die von dem durch Brom erhaltenen Manganniederschlage ab-laufende Flüssigkeit wird zur Fällung der Kalkerde mit Ammonium-chlorid in solcher Menge versetzt, dass durch Ammoniak kein Nieder-schlag mehr entsteht; alsdann fügt man noch etwas Ammoniak und schliesslich Ammoniumoxalat in einigem Ueberschusse hinzu, lässt den Niederschlag 12 Stunden absitzen, decantirt durch ein Filter und wäscht mit Wasser zuerst mehrmals im Glase, dann auf dem Filter vollständig aus. (Bei reichlichem Gehalte des Erzes an Magnesia fällt eine gewisse Menge derselben mit dem Kalke nieder. Für genaue Bestimmungen empfiehlt sich deshalb Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Wiederholung der Fällung durch abermaligen Zusatz von Ammonium-oxalat und Ammoniak.) Das gefällte Calciumoxalat wird entweder ge-trocknet, ganz gelinde im Platintiegel geglüht [3]) und als Calciumcarbonat mit 56 Proc. CaO gewogen; bequemer dürfte im Eisenhütten-Labora-torium, wo eine titrirte Chamäleonlösung zur Verfügung steht, die maass-analytische Bestimmung sein, auf der Reaction des Chamäleons auf die mit dem Calcium verbundene Oxalsäure beruhend. Da nach S. 420 8 Thle. metallisches Eisen 9 Thln. krystallisirter Oxalsäure, 1 Thl. kry-stallisirte Oxalsäure aber $^4/_7$ Thln. Oxalsäureanhydrid entsprechen und im Calciumoxalat 7 Thle. Calciumoxyd mit 9 Thln. Oxalsäureanhydrid verbunden sind, so verhält sich der Titer der Chamäleonlösung auf Calciumoxyd zu demjenigen auf Eisen wie $\frac{9 \cdot 4 \cdot 7}{8 \cdot 7 \cdot 9} = \frac{1}{2}$; d. h. ma

---

[1]) Um das Niederfallen von Alkalien bei der Fällung durch Brom zu um-gehen, ist es auf englischen und einigen rheinischen Eisenwerken üblich, statt des Natriumcarbonats und -acetats zur Scheidung des Eisens u. s. w. vom Mangan die betreffenden Ammoniumsalze anzuwenden. Holthof giebt für die Manganfällung in diesem Falle folgende Vorschrift. In die kalte, durch Tren-nung mit Ammoniaksalzen erhaltene Lösung trägt man allmälig Brom ein, löst dasselbe so weit, dass die Flüssigkeit deutlich roth ist und noch einige Tropfen Brom am Boden schwimmen, setzt in dünnem Strahle concentrirte Ammoniakflüssigkeit (0,88 bis 0,90 spec. Gew.) hinzu, erhitzt rasch zum Kochen und filtrirt (Fresenius, Zeitschrift 23, 491). Nach meinen eigenen Beobachtungen bleibt hierbei jedoch leicht etwas Mangan in Lösung, während die Ausfällung von etwas Kalk mit dem Mangan noch schwieriger als bei der oben beschriebenen Ausfällung aus schwach essigsaurer Lösung vermieden werden dürfte.

[2]) Auch in der Lösung des durch Brom gefällten Manganniederschlages würde das Mangan durch Maassanalyse — etwa nach Volhard's Methode — sich bestimmen lassen. Eine Behandlung des durch Brom gebildeten Nieder-schlages mit Eisenoxydullösung und Titriren mit Chamäleon (wie bei Pattin-son's Methode) ist jedoch nicht zulässig, da derselbe nicht genau nach der Formel MnO_2 zusammengesetzt ist, sondern Manganoxydul zu enthalten pflegt.

[3]) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1, 236.

t den Eisentiter der Chamäleonlösung einfach durch die Zahl 2, ort den Calciumoxydtiter zu erhalten. Zur Ausführung der Beung wird der Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas tzt, das Filter mit verdünnter heisser Schwefelsäure vollständig waschen, das Filtrat sammt dem Niederschlage auf 60° erwärmt, eine klare Lösung entstehen muss, worauf man mit der Maasskeit in der auf S. 421 beschriebenen Weise titrirt.

Zur **Bestimmung des Magnesiums** in der vom Calciumoxalat rirten Lösung setzt man zu derselben, ohne zu erwärmen, Natriumhatlösung in einigem Ueberschusse, rührt um, ohne die Wände des s zu berühren, lässt 12 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht den Niederg auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak 3 Thln. Wasser) aus, und verfährt mit demselben genau wie bei der phorbestimmung (S. 426). Der geglühte Rückstand, aus Magnesiumphosphat bestehend, enthält 36,04 Proc. MgO.

Abänderung des vorstehenden Verfahrens bei Gegenrt von Zink (beziehentlich Kobalt und Nickel).

Da die Menge des vorhandenen Zinks selten über einige Zehntel ente hinausgehen wird, häufig weniger als 0,1 Proc. beträgt, verde man, je nachdem der Ausfall der qualitativen Prüfung auf einen seren oder kleineren Zinkgehalt schliessen lässt, 5 bis 15 g Erz zur rsuchung. Das Auflösen erfolgt wie bei zinkfreien Erzen; ebenso Fällung des Eisens, der Thonerde und Phosphorsäure durch Kochen fast neutralisirten, mit $^3/_4$ ccm Essigsäure und einer ausreichend sen Menge von Natriumacetat versetzten Lösung. Das Zink bleibt en dem Mangan und den Erden hierbei vollständig in Lösung. Zur lung desselben leitet man in die, am besten in einem Erlenmeyer'm Kolben befindliche Flüssigkeit, welche, wie schon oben erwähnt de, von freier Essigsäure deutlich saure Reaction zeigen muss, anend Schwefelwasserstoff, verkorkt dann den Kolben und lässt ihn destens 12 Stunden lang ruhig stehen. Alsdann filtrirt man durch nicht zu grosses Filter, wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserfwasser aus, während man den Trichter mit einem Uhrschälchen bekt hält, trocknet und glüht ihn, nachdem das Filter getrennt vom derschlage eingeäschert und die Asche mit dem letzteren vereinigt den ist, in derselben Weise wie Mangansulfür (S. 439), um ihn als ksulfid mit 67,03 Proc. Zink zu wägen.

Enthielt das Erz, wie es gewöhnlich der Fall sein wird, keine in racht kommenden Mengen von Kobalt oder Nickel, so verfährt man der vom Zinksulfid ablaufenden Flüssigkeit, nachdem man den sten Theil des Schwefelwasserstoffs aus derselben durch Erhitzen jagt hatte, nunmehr ebenso wie oben beschrieben wurde (Fällung des ngans durch Brom aus der schwach sauren Lösung, der Kalkerde

a ist, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Auf dem nterbleibt alles Baryum als Carbonat, sowie etwa anwesendes d und gewöhnlich ein Theil der Kieselsäure; alle Schwefelsäure nderer Theil der Kieselsäure befinden sich im Filtrate. Man en Rückstand in eine Porcellanschale, äschert das Filter ein, säure zu und dampft zur Abscheidung der Kieselsäure ein. nung derselben von den übrigen Körpern wird in gewöhnlicher wirkt; ebenso bestimmt man die nach dem Schmelzen in Lösung e Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure u. s. w. Zu haltigen Lösung, welche von der Kieselsäure abfiltrirt worden nicht sehr viel freie Säure enthalten darf (widrigenfalls sie ndampfen davon zu befreien sein würde), fügt man in Siedhitze e Schwefelsäure, erhitzt noch einige Zeit, lässt absitzen, wäscht cantation mit heissem Wasser mehrmals aus, bringt den Nie- auf ein Filter, wäscht ihn hier vollständig aus, trocknet ihn und ihn wie bei der Schwefelsäurebestimmung (S. 429 ff.). Derselbe ach dem Glühen 65,67 Proc. Baryt. Enthält das Filtrat von umsulfat noch Eisenoxyd oder Thonerde, so fällt man dieselben n durch Ammoniak in Siedhitze aus und löst sie wieder in iure, um dann später diese Lösung mit der Hauptlösung zu n, welche aus dem nach der Acetatmethode erhaltenen Nieder- ereitet worden ist.

der Schwefelsäuregehalt des Erzes nicht ausreichend, die Lö- Baryts beim Behandeln des Erzes mit Säuren vollständig zu n, so bleibt der gelöste Baryt bei der Fällung des Eisenoxyds, erde und Phosphorsäure nach der Acetatmethode neben dem Zink und den übrigen Erden in Lösung. Man fällt ihn eben- ch Schwefelsäure, wie soeben beschrieben wurde, und zwar netsten vor der Fällung des Zinks und Mangans. Zu dem om Baryumsulfat fügt man Natriumcarbonat, bis es nur noch sauer reagirt, alsdann etwas Natriumacetat, um nunmehr Zink, Calcium und Magnesium in der früher beschriebenen Weise zu n.

ersuchung von Erzen, welche Kupfer, Blei, An- Arsen in bestimmbaren Mengen enthalten.

lestens 10 g, besser 15 bis 20 g des Erzes werden in concen- lzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung ein- , der Rückstand mit concentrirter Salzsäure (6 ccm auf 1 g Erz) er Wärme bis zur Lösung alles Löslichen behandelt, die Lösung er verdünnt und in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben st die hinterbleibende Kieselsäure nicht rein, so wird sie durch a wie gewöhnlich, jedoch unter Zusatz von etwas Salpeter, auf- en, und die nach der Abscheidung der reinen Kieselsäure er- Lösung mit der anderen vereinigt. Man fügt Mononatrium-

sulfit [1]) hinzu und lässt den Kolben verkorkt einige Stunden in Zimmertemperatur stehen. Ist nach Verlauf dieser Zeit der Geruch nach Schwefligsäure verschwunden, ohne dass die Lösung ihre braune Farbe verloren hat, so erneuert man den Zusatz; ist die Lösung aber grün geworden — ein Beweis, dass alles vorhandene Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wurde — und riecht sie stark nach Schwefligsäure, so erwärmt man sie mässig, um letztere zu verjagen. Erhitzung bis zum Sieden ist nicht zulässig, weil hierbei Arsenchlorür verflüchtigt werden könnte. Es ist deshalb rathsam, mit dem Zusatze des Sulfits vorsichtig zu sein, um einen starken Ueberschuss zu vermeiden. Da jener Zusatz lediglich den Zweck hat, durch Reduction des Eisenchlorids einer übermässigen Ausscheidung von Schwefel bei dem späteren Einleiten von Schwefelwasserstoff vorzubeugen, in der Lösung zurückbleibende Schwefligsäure aber gleichfalls Schwefelausscheidung hervorrufen würde, so empfiehlt es sich, lieber mit dem Zusatze aufzuhören, ehe ganz völlige Reduction eingetreten ist, als einen Ueberschuss anzuwenden; im Uebrigen bedarf es, wie erwähnt, einer mehrstündigen Einwirkung, um die Reduction des Eisenchlorids, beziehentlich die Oxydation der Schwefligsäure zu bewirken.

War die Lösung stark sauer, so neutralisirt man sie durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung, so weit es angeht, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, und beginnt dann mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Während des Einleitens erwärmt man die Lösung auf etwa 70°, lässt dann, ohne das Einleiten zu unterbrechen, erkalten, verstopft den Kolben, wenn die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht und lässt den entstandenen Niederschlag während mehrerer Stunden sich absetzen. Alsdann wird filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser so lange ausgewaschen, bis das Durchlaufende mit rothem Blutlaugensalz keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Während des Filtrirens und Auswaschens hält man den Trichter durch ein Uhrgläschen bedeckt und sucht diese Arbeiten so viel wie thunlich zu beschleunigen. Nach beendigtem Auswaschen breitet man das Filter mit dem Niederschlage in einer Porcellanschale flach aus, giesst einige Cubikcentimeter Natriumsulfidlösung darüber, deckt die Schale mit einem Uhrglase zu und erwärmt sie einige Minuten lang auf einem schon vorher zum Kochen erhitzten Wasserbade. Die entstandene Lösung wird durch ein bedeckt gehaltenes Filter filtrirt und dasselbe Verfahren erst in ganz gleicher Weise, dann zwei oder drei Male mit Wasser, dem man einige Tropfen Natriumsulfidlösung zugefügt hat, wiederholt. In Lösung gehen Arsen und Antimon, auf den beiden Filtern bleiben die Sulfide des Bleies und Kupfers zurück. Zur Bestimmung der erst-

[1]) Durch Einleiten von reiner Schwefligsäure in eine Lösung von Natrium... dargestellt. Käufliches doppeltschwefligsaures Natrium enthält häufig

genannten beiden Körper säuert man die Lösung in einem Becherglase mit Salzsäure an, ohne jedoch einen Ueberschuss derselben zu benutzen, lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, ohne denselben aufzurühren, spritzt Theilchen des Niederschlages, welche auf das Filter gelangt sein sollten, in das Becherglas zurück, fügt, ohne den Niederschlag weiter auszuwaschen, Salzsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu und erhitzt auf dem Sandbade, wobei man, wenn der Geruch nach Chlor verschwunden sein sollte, abermals etwas Kaliumchlorat zusetzt. Bilden sich hierbei dickere Klumpen zusammengeballten Schwefels, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe und filtrirt schliesslich durch ein kleines Filter den Schwefel ab. Die Lösung, welche noch deutlich nach Chlor riechen muss und deren Menge nur wenige Cubikcentimeter betragen darf, widrigenfalls sie durch fernere Erwärmung einzuengen ist, wird mit etwas Weinsäure, dann mit Ammoniak in ziemlich starkem Ueberschusse versetzt, wobei kein Niederschlag entstehen darf. Schliesslich fügt man Ammonmagnesiumchloridlösung hinzu, lässt 24 Stunden stehen, bringt den entstandenen Niederschlag von Ammonmagnesiumarsenat auf ein möglichst kleines Filter und behandelt ihn, wie bereits auf Seite 428 angegeben wurde, um ihn schliesslich als Magnesiumarsenat zu wägen.

Das von dem Arsenniederschlage ablaufende Filtrat wird mit Salzsäure deutlich, doch nicht zu stark angesäuert, und aus demselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Antimon gefällt. Erhitzen während des Einleitens bis zum Sieden erleichtert das spätere Filtriren, doch muss die Flüssigkeit auch nach dem Wiedererkalten noch stark nach Schwefelwasserstoff riechen. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, und dann vom Filter in ein zuvor gewogenes Glühschälchen gespritzt, worauf man im Wasserbade das Wasser verdunsten lässt. Gelang es nicht, das Filter ausreichend vollständig von dem Niederschlage zu befreien, so kann man es mit Ammoniumnitrat tränken, nach dem Trocknen einäschern und die Asche zu dem in dem Glühschälchen befindlichen Rückstande bringen. Nachdem der letztere vollständig trocken geworden ist, befeuchtet man ihn mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,40 specif. Gew., setzt 1 bis 2 ccm rauchende Salpetersäure hinzu, dampft wiederum zur Trockne, erhitzt schliesslich auf freier Flamme bis zum Glühen und wägt den Rückstand als Antimonoxyd-Antimoniat mit 79,22 Proc. Antimon.

Die beiden Filter, welche die Sulfide des Bleies und Kupfers enthalten, behandelt man mit heisser verdünnter Salpetersäure; wenn die schwarze Farbe vollständig verschwunden ist, filtrirt man, versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, dampft ein, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, fügt Wasser hinzu, bringt das ausgeschiedene Bleisulfat auf ein kleines Filter, wäscht aus, trocknet, befreit den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, verbrennt letzteres, vereinigt die Asche

ge Tropfen Essigsäure zu der Lösung, erhitzt langsam, erhält einige im Sieden, bis das Kohlendioxyd ausgetrieben ist, lässt den aus noxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden Niederschlag sich tzen, decantirt die noch heisse Flüssigkeit durch ein Filter und ht schliesslich mit kochendem, etwas ammonchloridhaltigem Wasser bis beim Eindampfen und Glühen eines Tropfens auf dem Platin- kein Rückstand mehr bleibt. Der Niederschlag wird wie bei der atmethode behandelt; das Filtrat (welches alles Kupfer enthält, bei iger Arbeit schwach sauer reagiren und farblos aussehen muss) nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in einer Porcellanschale engt und dann heiss mit wenig Ammoniak (bis zur schwach alka- en Reaction) versetzt, wodurch häufig noch kleine Mengen Eisenoxyd Thonerde ausgefällt werden. Man filtrirt rasch, säuert das Filtrat alzsäure an und leitet zur Ausfällung des Kupfers Schwefelwasserstoff Mit dem Kupferniederschlage wird, wie oben beschrieben, verfahren. Enthielt das Erz Zink, so bringt man dasselbe zur Ausfällung, n man das Filtrat vom Kupfer mit Acetat versetzt, und abermals efelwasserstoff einleitet (Seite 441); Mangan wird nach Zusatz von oniak in Siedhitze mit Schwefelammonium gefällt und als Mangan- r gewogen (S. 439); die Erden bestimmt man wie gewöhnlich, nach- man das Filtrat vom Mangan mit Salzsäure angesäuert, eingedampft die grösste Menge der Ammoniumsalze durch Erhitzen verjagt hatte.

Betrieb und Erzeugniss. I. Roheisen und schmied- es Eisen. Probenehmen. Graues Roheisen und die meisten n schmiedbaren Eisens lassen sich mit Hülfe einer harten Feile zer- ern. Neue Feilen pflegen fast stets mit einer ziemlich dicken Fett- Harzschicht überzogen zu sein, und die mit einer solchen Feile nnenen Späne entwickeln beim Erhitzen im Probirrohre reichliche gen brenzlicher Producte. Aus diesem Grunde ist es rathsam, der- e Feilen zunächst durch Behandlung mit Aether von ihrem Ueber- zu befreien und die zuerst entfallenden Späne bei Seite zu werfen. Wo eine Bohrmaschine zur Verfügung steht, bildet dieselbe ein meres Mittel als die Feile zur Zerkleinerung des Eisens. Da jedoch ämmtlichen Theile einer solchen Maschine fettig zu sein pflegen, man Sorge, die Späne vor der Berührung mit denselben möglichst hützen, und sammle sie auf einem untergelegten Bogen Glanz- r. Natürlich muss trocken gebohrt werden, obgleich sich der er hierbei leicht stark erhitzt. Die Bohrspäne sind gröber als die äne, ein Umstand, welcher bei manchen Untersuchungen die Auf- g derselben erschwert (z. B. bei der Behandlung mit Kupferammo- hlorid für die Kohlenstoffbestimmung). Es ist deshalb zweckmässig, icht zu raschem Vorschub und mit stumpfem Bohrer zu arbeiten. Hat man gehärteten Stahl zu untersuchen, so gelingt die Zerkleine- mit Hülfe der Feile oder Bohrmaschine ohne Weiteres gewöhnlich

rsäure von 1,18 specif. Gew., dampfe in einer Porcellanschale llständigen Trockne, erhitze den Rückstand zur Zerstörung der in der Schale selbst oder in einem Tiegel zur Rothgluth und le ihn dann wie bei der Ermittelung jener Körper in den Erzen vor dem Löthrohre, theils durch Auflösen in concentrirter Salz-

Arsen, welches ebenfalls einen nicht seltenen Begleiter des bildet, entweicht zum Theil als Arsenwasserstoffgas, wenn man sen in Salzsäure löst, und lässt sich durch den Marsh'schen t finden; ein anderer Theil des Arsens pflegt im Rückstande zu und würde nach dem Aufschliessen desselben mit Soda und r in bekannter Weise ermittelt werden können. Wolfram einen absichtlich zugesetzten Bestandtheil des Wolframstahls. terbleibt beim Auflösen desselben in Salpetersäure als Wolfram- ınd lässt sich vor dem Löthrohre (gelbe Boraxperle und blaue, enwart von Eisen rothe Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme) rch die Reaction des Zinnchlorürs auf Wolframsäure nachweisen [1]) e Metalle der Erden und Alkalien sind mitunter in kleinen ı im Roheisen gefunden worden (besitzen jedoch kaum eine prak- ledeutung). Der Umstand, dass bei den mannigfachen zur Tren- eser Körper von den grossen Mengen Eisen erforderlichen Arbeiten cht kleine Antheile derselben aus den benutzten Gefässen oder tien in die Lösungen geführt werden können, macht ihre zuver- Bestimmung recht misslich.

ıantitative Untersuchung. A. Bestimmung einzelner ər. *Kohlenstoff.* Gesammtkohlenstoff. Sofern das Eisen : und gebundene Kohle neben einander enthält, wie z. B. alles Roheisen, lässt sich der Gesammtkohlenstoffgehalt nur durch Ver- ıg des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd und Auffangen des letzteren m gewogenen Kaliapparate ermitteln. Dasselbe Verfahren ist denjenigen Fällen das empfehlenswertheste, wenn das Eisen nur ene Kohle, diese aber in reichlichen Mengen enthält (weisses n); und auch bei Untersuchung kohlenstoffärmerer Eisensorten, Kohlenstoffgehalt gleichfalls nur in gebundener Form vorhanden miedbares Eisen), kann die Anwendung jenes Verfahrens zweck- sein, sofern es sich um möglichst weitgehende Genauigkeit der nungen handelt.

ɔ Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd kann auf nassem der durch Glühen im Sauerstoffstrome bewirkt werden; sie kann

---

ur im Roheisen vorkommen, Chrom findet sich in einzelnen Roheisen- nd im Chromstahle.

öeen des beim Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen Rückstandes m Auswaschen in Ammoniak, Zusatz von Zinnchlorür und Ansäuern säure, wodurch ein nach einiger Zeit blau werdender Niederschlag

erfolgen, nachdem das Eisen durch Auflösungsmittel unter Zurückl allen Kohlenstoffs zerlegt worden war, oder auch ohne vorausg Zerlegung ausgeführt werden. Da verschiedene Zerlegungsmitt wendbar sind, entstehen ziemlich zahlreiche Methoden der Kohl bestimmung. In Folgendem sollen zwei dieser Methoden besc werden, welche als besonders geeignet sich bewährt haben und zugleich das Verfahren sowohl bei der Verbrennung auf nassem trockenem Wege zu veranschaulichen bestimmt sind [1]).

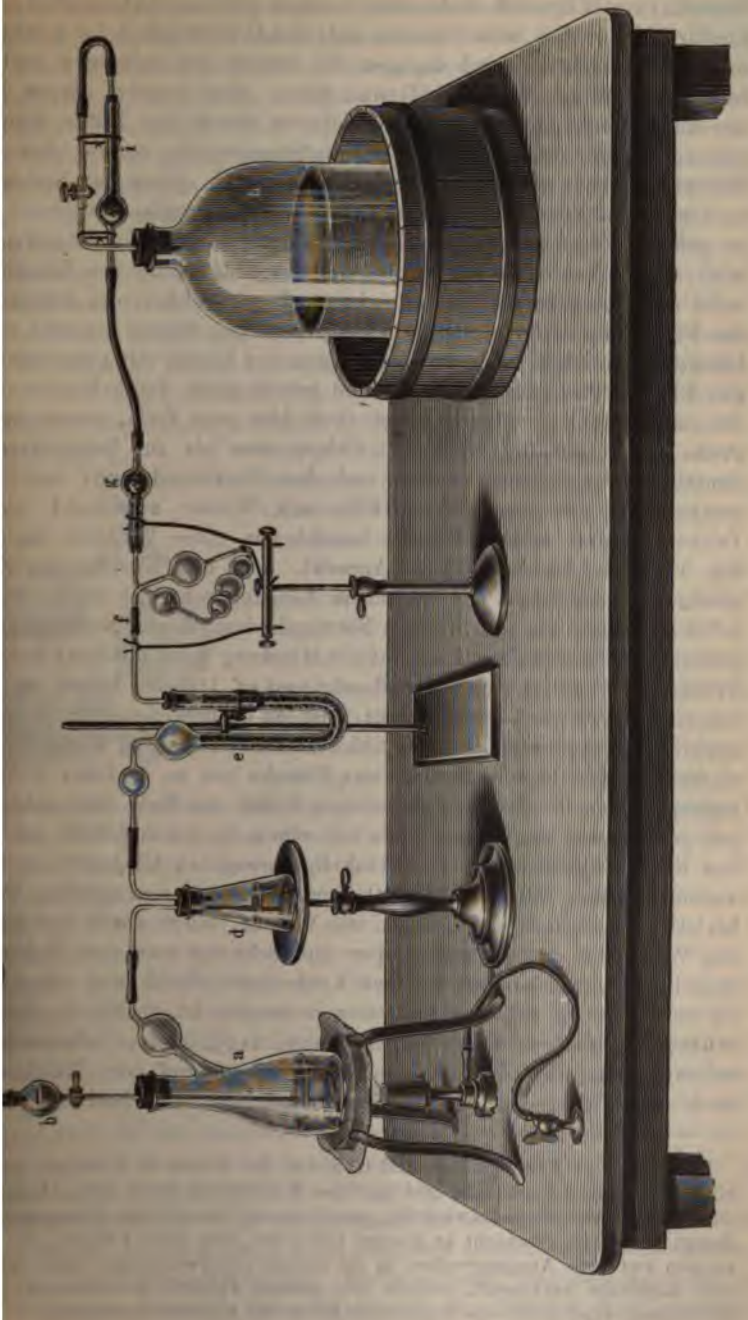
Von diesen beiden verdient die erstere, die Bestimmung auf Wege, ihrer grösseren Einfachheit halber in allen den Fällen ents den Vorzug, wo eine Abscheidung des Kohlenstoffs durch Zerl mittel überhaupt möglich ist.

1) Bestimmung auf nassem Wege (Kupferammoniumchlorid Chromsäuremethode nach McCreath und Ullgren).

Man verwendet von Roheisen 1 bis 2 g, von Stahl 3 g, von w schmiedbarem Eisen 3 bis 5 g. Zum Zerlegen des Eisens die Lösung, dargestellt durch Auflösen von 300 g käuflichem ammoniumchlorid in 1 Liter Wasser. Für jedes Gramm zu ze den Eisens gebraucht man 50 ccm dieser Lösung. Man brin Flüssigkeit in ein Becherglas, schüttet das ziemlich fein zerkl abgewogene Eisen hinein und rührt mit einem Glasstabe um. ginnt sofort die Lösung des Eisens, anfänglich unter Ausscheidu metallischem Kupfer. Durch ganz gelindes Erwärmen lässt si Auflösung beschleunigen, starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Ma das Umrühren fort, bis nicht nur das Eisen vollständig zersetzt, auch das ausgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst ist; nach lä 25 Minuten pflegt dieser Vorgang beendet zu sein. Zu der fügt man nun zwei bis drei Tropfen Salzsäure, um basische Sal sich ausgeschieden hatten, aufzulösen [2]), und filtrirt alsdann. bedient sich dazu eines Glasröhrchens von 15 mm lichter Weite, Länge, dessen eines Ende zu einer Spitze von 4 mm innerem messer ausgezogen ist; in die Spitze bringe man zunächst Gla chen, darüber ausgeglühten und in feine Fäden gezupften Asbe Glaswolle. Von der richtigen Herstellung dieses Filters häng wesentlich die Zeitdauer des Versuches ab. Die Asbestfüllung m dicht liegen, dass Wasser, welches man versuchsweise hindurch lässt, in rasch auf einander folgende Tropfen (zwei bis drei

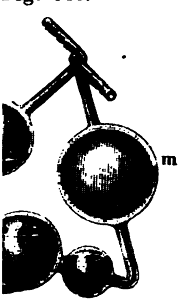
[1]) Eine dritte, auf vollständig anderer Grundlage fussende Meth sogenannte colorimetrische Kohlenstoffprobe, welche den Gesamt stoffgehalt nur dann ergiebt, wenn dieser in gebundener Form zug (im schmiedbaren Eisen), ist unten bei Besprechung der Bestimmung de denen Kohlenstoffgehalts beschrieben.

[2]) Ein Verlust von Kohlenstoff durch den Salzsäurezusatz ist nicht ..., sofern die Zersetzung des Eisens vorher beendigt war und m ...ächliche Menge Säure anwendet.



löst man ca. 15 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser, taucht
· grösseren Kugel des Apparates sitzende Rohrende in die in
ıen Gefässe befindliche Lösung, saugt am anderen Ende, bis
nteren Kugeln in horizontaler Stellung fast gefüllt sind und
ı eingetauchte Ende mit einem zusammengedrehten Papier-
ıen und aussen sorgfältig aus. Fig. 146 zeigt das Maass der
:s Apparates und zugleich diejenige Stellung, welche derselbe
es Versuchs einzunehmen hat, damit die kohlendioxydhaltige
he stets durch die Kugel *m* eintreten muss, bei jedem Ueber-
:ine folgende Kugel aufs Neue gezwungen ist, durch die Kali-
lurch ihren Weg zu nehmen. In die Kugel des kleinen Chlor-
ıres *g* bringt man lose ein Stückchen Baumwolle, welches ein
die enge Röhre hineinragt, darauf einige Stücke Aetznatron,
ıhr Chlorcalciumstücke, welche wieder durch einen lockeren
:npfropfen am vorderen Ende festgehalten werden, und ver-
bindet schliesslich das Rohr durch einen trockenen Kork luftdicht mit dem aus der kleineren Kugel des Kaliapparates vorstehenden Ende desselben.

Fig. 146.



Zur Ausführung des Versuchs legt man zunächst das Trichterröhrchen mit der ausgewaschenen Kohle in die Flasche *a*, schliesst dann den Hahn bei *b*, öffnet vorsichtig den Hahn des Aspirators und prüft solcherart, ob der ganze Apparat dicht schliesst, in welchem Falle weder in *d* noch in *f* Luftblasen aufsteigen dürfen, sobald nach einigen Se-
ıs aerostatische Gleichgewicht hergestellt ist. Man entfernt
Kaliapparat nebst dem Röhrchen *g*, um sie gemeinschaftlich
, und saugt inzwischen einige Liter kohlendioxydfreie Luft
Apparat, indem man den Kautschukschlauch des Aspirators an
anschliesst und den Hahn bei *b* öffnet, während *c* in seiner Lage
richter verbleibt. Alsdann bringt man den gewogenen Kali-
ı seine Stelle, legt den Aspirator vor denselben und öffnet
vorsichtig den Hahn des letzteren, theils um nochmals den
ıf seine Dichtigkeit zu prüfen, hauptsächlich auch, um den Gas-
[nneren zu verringern und solcherart die Bewegung der Gase
es Versuchs zu erleichtern. Zu letzterem Zwecke bleibt der
ıuch bei den nachfolgenden Arbeiten mit dem Kaliapparate ver-
d der Hahn desselben geöffnet. Man entfernt nun das Rohr *c*
ıurch den Trichter *b* vorsichtig 10 ccm einer Chromsäurelösung,
ch Auflösen von 30 g käuflicher Chromsäure in 100 ccm Wasser
ist, in die Flasche *a* zu dem dort befindlichen Trichterröhr-
lem Kohlenstoff laufen. Dann schliesst man den Hahn bei *b*,
:cm concentrirte Schwefelsäure in den Trichter, lässt zunächst

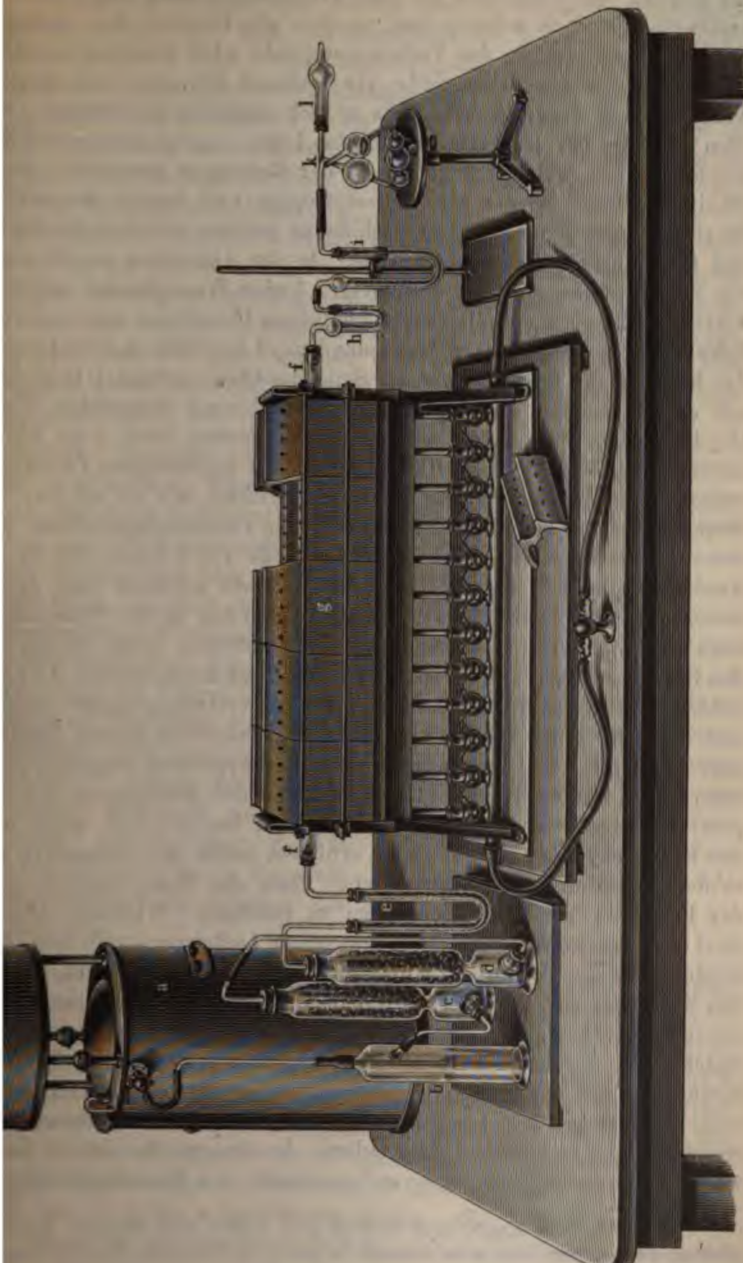
einen Theil derselben durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns zu [illegible] Chromsäurelösung treten, schüttelt um und bringt nun langsam [illegible] Rest der Schwefelsäure hinzu. Man schliesst nun den Hahn des Tri[illegible]ters *b* und erwärmt gelinde die Flasche *a*, worauf sehr bald die Ox[illegible]dation des Kohlenstoffs beginnt. Die Gasentwickelung sucht man d[illegible] Regulirung der Flamme derartig zu leiten, dass per Secunde zwei [illegible] drei Gasblasen durch die Flasche *d* hindurchgehen. Wenn schlie[illegible] die Gasentwickelung nachlässt (was nach etwa einer Stunde zu gesch[illegible] pflegt), erhitzt man die Flüssigkeit kurze Zeit bis zum völligen Sie[illegible] steckt dann das Rohr *c* wieder auf *b*, schliesst den Hahn des Aspira[illegible] dreht die Flamme unter der Kochflasche *a* aus und öffnet den H[illegible] bei *b*. In Folge der sofort beginnenden Condensation der in *a* ei[illegible]schlossenen Dämpfe füllt sich die Flasche allmälig mit Luft, welche d[illegible] *c* hindurchstreicht; wenn *a* abgekühlt ist und keine Luft mehr ein[illegible] öffnet man wieder den Hahn des Aspirators und saugt nun noch [illegible] 4 Liter Luft durch den Apparat hindurch. Alsdann wird der K[illegible]apparat nebst dem Rohre *g* abgenommen und gewogen. 100 Th[illegible] Kohlendioxyd enthalten 27,2727 .. Thle. Kohlenstoff (1 Thl. CO_2 = $^3/_{11}$ C[illegible]

2) Bestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Den hierfür erforderlichen Apparat zeigt Fig. 147. Zur Aufn[illegible] des zu verbrennenden Eisens dient ein etwa 65 cm langes, 15 bis 20 [illegible] weites Verbrennungsrohr *f* aus Porcellan oder schwer schmelzba[illegible] Glase, an beiden Enden durch einen luftdicht schliessenden Kork [illegible] Kautschukstöpsel mit eingestecktem Glasrohre geschlossen [2]). Das[illegible] ruht in dem Verbrennungsofen *g* in einer Eisenrinne und ragt an bei[illegible] Enden um einige Centimeter aus dem Ofen heraus; statt des abgebild[illegible] Gasofens kann in Laboratorien, wo Leuchtgas nicht zur Verwend[illegible] steht, ein mit Holzkohlen geheizter länglicher Eisenkasten (unter [illegible] Benennung Liebig'scher Verbrennungsofen käuflich) benutzt wer[illegible] In allen Fällen muss die Feuerung derartig eingerichtet sein, dass [illegible] Inhalt des Rohres zu heller Rothgluth erhitzt werden kann, weshalb [illegible]

[1]) Literatur über [illegible] Methoden: Ullgren (Zerlegen mit Kup[illegible] Zeitschr. für analyt. Chem. II, 4[illegible]; Boussingault (Zerlegen mit Q[illegible] chlorid), Dingler's polyt. Journ. Bd. 197, S. 25 u. 228; Weyl (Zerlegu[illegible] [illegible] galvanischen Strom), Zeitschr. für analyt. Chem. I, 112, 250; Jüpt[illegible] G[illegible] Oxydation der Eisenspäne durch Chromsäure und Schwefelsäure [illegible] vorausgehende Zerlegung), Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen [illegible] S. 592, 1884, S. 7[illegible]; s. W[illegible] vergl. (Messen der entstehenden Kohlensäure) [illegible] und Eisen" 1887, S. 45[illegible].

[2]) Um die leicht zu kleinen Fehlern Veranlassung gebende Anwend[illegible] eines Kork- oder Kautschukstöpsels an der dem Kaliapparate zugekeh[illegible] Seite zu vermeiden, kann man auch ein an dieser Seite zu einer schlan[illegible] [illegible] auslaufendes Rohr benutzen, welches durch ein übergeschobenes Stü[illegible] [illegible]tschukschlauch unmittelbar mit dem U-Rohre *h* verbunden wird. [illegible] [illegible]ler Spitze muss mit derjenigen des Rohrschenkels *h* übereinstimm[illegible] müssen dicht an einander stossen.



ffs). Alsdann verdrängt man wieder das im Apparate befindliche rstoffgas nebst dem noch zurückgebliebenen Kohlendioxyd durch sphärische Luft, lässt dabei langsam durch allmäliges Auslöschen Flamme erkalten, entfernt den Kaliapparat und wägt. Das im Schiff- zurückgebliebene oxydirte Eisen prüft man durch Behandeln in m Reagirgläschen mit verdünnter Salzsäure darauf, ob die Oxydation ständig war (Gasentwickelung bei unvollständiger Verbrennung, ch nach Kohlenwasserstoffgas).

Es ist selbstverständlich, dass man dasselbe Verfahren auch benutzen n, um den durch Behandeln des Eisens mit Kupferammoniumchlorid r anderen Lösungsmitteln abgeschiedenen Kohlenstoff zu verbrennen, dem er, wie bei der vorigen Methode, auf einem Asbestfilter ge- melt und dann bei ganz gelinder Wärme getrocknet wurde. Zur chlagung dieses umständlicheren Weges wird jedoch nur selten Ver- ssung vorliegen.

Graphit. Man löst von grauem Roheisen 1 bis 2 g, von halbirtem s 3 g, von weissem Eisen oder Stahl 4 bis 5 g in vorher bis nahe Sieden erhitzter Salzsäure (für jedes Gramm Eisen 10 bis 12 ccm) auf. t, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, die Lösung in einem ckten Becherglase oder in einem Erlenmeyer-Kolben mindestens Stunde lang, sammelt den Rückstand auf einem Asbestfilter, wie es die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs durch die Kupferammonium- ridmethode benutzt wird, wäscht zunächst mit heissem Wasser so e aus, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, dann verdünnter Kalilauge vier- bis fünfmal oder nöthigenfalls so lange, das Filtrat völlig farblos ist, hierauf mit Alkohol, bis die Kalilauge rängt ist (Prüfung auf Platinblech), schliesslich einige Male mit her. Man verdrängt nun entweder den zurückbleibenden Aether Wasser und bestimmt den Graphit durch Oxydation in dem Creath-Ullgren'schen Apparate (S. 451), oder man trocknet bis vollständigen Verflüchtigung des Aethers und verbrennt direct im erstoffstrome.

Gebundener Kohlenstoff. Wenn der Gesammtkohlenstoff und Graphit bestimmt sind, ergiebt der Unterschied aus beiden den Gehalt ebundener Kohle. Eine unmittelbare Bestimmung desselben wird durch nachstehend beschriebene colorimetrische oder Eggertz'sche hlenstoffprobe ermöglicht. Dieselbe eignet sich vorzugsweise Kohlenstoffbestimmung in solchen Eisensorten, deren Gehalt an ge- denem Kohlenstoff zugleich der Gesammtkohlenstoffgehalt ist, welche Graphit nicht enthalten, und deren Kohlenstoffgehalt nicht sehr be- chtlich ist, d. i. im schmiedbaren Eisen. Sie besitzt den grossen theil, dass die erforderlichen Geräthe ausserordentlich einfach sind d dass man im Stande ist, gleichzeitig mehrere Bestimmungen neben ander durchzuführen. Aus diesen Gründen bildet sie ein sehr nütz-

liches Mittel zur Ueberwachung des Betriebes in solchen Fällen, Eisen- oder Stahlsorten von ganz bestimmtem Kohlenstoffgehalte er werden sollen, also auf Flusseisen- und Stahlhütten. Es ist auch starkem Betriebe nicht schwierig, mit Hülfe der Eggertz'schen Pr alle im Laufe des Tages erfolgenden Einsätze auf ihren Kohlenstoffg zu untersuchen.

Colorimetrische oder Eggertz'sche Kohlenstoffpr Dieselbe beruht auf dem Umstande, dass bei der Behandlung Kohlenstoffeisens mit Salpetersäure unter gewissen Vorsichtsmaass aller gebundene Kohlenstoff aufgelöst und der Lösung eine Färb ertheilt wird, deren Tiefe zu der Menge des aufgelösten Kohlenst geraden Verhältniss steht. Die Kohlenstoffgehalte zweier Lösun deren Farbentöne übereinstimmen, verhalten sich wie die Raumm derselben. Ist der Kohlenstoffgehalt der einen Lösung bekannt, so er eine einfache Rechnung denjenigen der zweiten. Die Anwesenheit Mangan, Kupfer, Kobalt, Nickel, Phosphor, Schwefel, Silicium beein nicht die Richtigkeit der Bestimmung. Dagegen ist es besonders Untersuchung von Stahl nothwendig, dass die vorausgegangene arbeitung der zu dem Vergleiche benutzten Stahlproben dieselbe der Kohlenstoff gehärteten Stahls färbt weniger dunkel als der im geglühten Stahle enthaltene [1]).

Zur Ausführung der Untersuchung sind erforderlich: 1) Ein Probirröhrchen, ungefähr 100 mm lang und 10 mm weit. 2) Ein Kupfer gefertigtes Wasserbad zum Einhängen der Reagircylinder. geeignet ist ein cylindrisches Gefäss von ungefähr 150 mm Durchm 120 mm Höhe mit abnehmbarem Deckel; in dem letzteren befinden im Kreise angeordnet, eine Anzahl Oeffnungen, in welche die erwäh Probirröhrchen eingehängt werden können, so dass sie mit ihrem R auf dem Deckel ruhen, ohne hindurch zu fallen; eine Oeffnung in Mitte des Deckels dient zur Aufnahme eines Korkes, durch welchen Thermometer hindurchgesteckt ist, so dass die Quecksilberkugel selben in das Wasser eintaucht. 3) Eine Anzahl Messröhren mit F und eingeschliffenem Stöpsel, ungefähr 12 mm im Inneren weit, 275 hoch, für 30 ccm Inhalt, welche von unten anfangend in $^1/_{10}$ ccm ilt sind [2]). Es ist nothwendig, dass sowohl der innere Durchm die Wandstärke der Messröhren genau übereinstimmen. 4) Ein ben von Stahl, beziehentlich Flusseisen, deren Kohlenstoffge ch Gewichtsanalyse zuvor genau bestimmt worden ist. In Fol n sollen dieselben als „Normalstähle" bezeichnet werden; ihr Zw giebt sich aus dem über das Wesen der Kohlenstoffprobe ber Gesagten. Da es für einen genauen Ausfall der Probe wünsch werth ist, dass der Kohlenstoffgehalt des Normalstahls wie des

hierüber: „Stahl und Eisen" 1886, S. 376 (Osmond u. Wert
Desaga in Heidelberg vorräthig.

rsuchenden Stahls (Flusseisens) nicht allzu weit aus einander liege, le man sich für Untersuchung härterer Stahlsorten (Werkzeugstahls) m Normalstahl mit ungefähr 1 Proc. Kohlenstoff, für Untersuchung lharten Stahls einen solchen mit 0,4 bis 0,6 Proc., für weiches eisen eine Flusseisenprobe mit 0,15 bis 0,20 Proc. Kohlenstoff zu chaffen. Auf Werken, deren Erzeugnisse keine grossen Unterde in den Kohlenstoffgehalten aufweisen, genügt es, einen ein- Normalstahl mit entsprechendem Kohlenstoffgehalte vorräthig zu n.

Man wägt sowohl von dem Normalstahle als von jeder der zu unterenden Stahl- oder Eisenproben genau 0,1 g ab, bringt die Proben ie erwähnten Probirröhrchen, welche man durch ein angeklebtes rstreifchen oder in sonst geeigneter Weise bezeichnet, und geht an das Auflösen derselben. Man benutzt hierzu chlorfreie Salpeter-e[1]) von 1,2 specif. Gew. Für den richtigen Ausfall der Probe ist othwendig, dass die verbrauchte Säuremenge im ungefähren Ver-isse zu dem anwesenden Kohlenstoffgehalte stehe; ist daher der ere annähernd bekannt, so setzt man bei

n- oder Stahlsorten mit weniger als	0,3 Proc. Kohlenstoff	2,5	ccm Säure
„ „ „	0,3 „ „	3	„ „
„ „ „	0,5 „ „	3,5	„ „
„ „ „	0,8 „ „	4	„ „
noch kohlenstoffreicheren Stahl		5	„ „

t hinzu; ist der Kohlenstoffgehalt auch nicht einmal annähernd bet, so fügt man zunächst 2,5 ccm Säure hinzu und vermehrt diese ge, wenn die dunkle Farbe der Lösung oder die in derselben schwimden Flocken auf höheren Kohlenstoffgehalt deuten. Eine zu reich- Säuremenge beeinträchtigt die Richtigkeit der Bestimmung weniger eine zu knapp bemessene Menge. Damit beim Lösen eine zu starke itzung und heftiges Aufschäumen vermieden werde, stellt man die ben sofort nach dem Säurezusatz in kaltes Wasser. Erst wenn die e heftige Einwirkung vorüber ist, hängt man die Röhrchen in das arme Wasserbad und erwärmt das Wasser in demselben auf 80° C., he Temperatur bis zur Beendigung der Lösung aufrecht erhalten l. Die eingehängten Röhrchen hält man während dieser Zeit durch elegte Tiegeldeckel verschlossen, nimmt sie jedoch von Zeit zu Zeit as, um sie umzuschütteln, wodurch die Lösung erheblich beschleunigt l. Die Lösung ist beendigt, wenn alle in der Flüssigkeit schwimden braunen Flocken vollständig verschwunden sind und auch beim chütteln keine Gasentwickelung mehr wahrnehmbar ist. Nach der e des Kohlenstoffgehaltes schwankt die hierfür erforderliche Zeit schen 1 bis $2^1/_2$ Stunden. Durch Eintauchen in kaltes Wasser kühlt

---

[1]) Nach Eggertz vermag schon $^1/_{10}$ mg Chlor einer Lösung von 0,1 g en in 2,5 ccm Salpetersäure eine deutlich gelbe Färbung zu ertheilen.

e Färbung einer solch
it 0,1 Proc. Kohlensto
ormallösung auf jeden

Silicium. Die
leich gute Ergebniss
chwefelsäuremetl
o häufig mehrere
erden, z. B. bei Ho
e Schmelzmethod
reinzelte Siliciumbe
stimmung mit der
n soll.

Schwefelsäur
bis 3 g, von weiss
Salpetersäure vo
lösenden Eisens
, dass man, um e
en nach und nac
dliche Säure einsch
chgelassen hat, ei
ndig einzudampfe
en geräumigen Po
ch), spült mit mög
vorsichtig reine c
en) hinzu und dam
Tiegel sammt sei
her zur Hellrothglu
n lässt erkalten,
es Gramm Eisen 1
e Kieselsäure bleib
anlich durch Decan
ter und mit diesen
den Platintiegel, g
alten und wägt di
lten 46,73 Thle. S

1) Solche künstliche
ckholm käuflich.
Neuere Literatur üb
m.-Zeitung, 1881, S.
ertes Verfahren für
4, S. 499.
2) Wenn man nur
ch die Auflösung im
rden. Den Tiegel hä
rglase bedeckt.

erungen des Verfahrens nicht minder gut für die Bestimmung des gans im Eisen [1]). Ausser diesen kann eine dritte unten beschriebene analytische Manganbestimmungsmethode, die Chloratmethode, Raschheit und Zuverlässigkeit halber für Untersuchung aller Eisen- und Legirungen mit mehr als 1 Proc. Mangan ganz besonders hlen werden. Neben dieser ist in solchen Fällen, wo es sich um rasche annähernde Bestimmung hoher Mangangehalte (in Eisen- nen und Spiegeleisen) handelt, die beschriebene mittelbare ganbestimmung geeignet. Für tägliche Bestimmungen kleiner ngehalte (bis 1,5 Proc.) endlich, wie sie vornehmlich im Fluss- und in manchen Roheisensorten auftreten, hat sich die beschriebene rimetrische Manganbestimmung als ganz besonders nütz- rwiesen, welche in sehr kurzer Zeit (1 Stunde) die Bestimmung r Mangangehalte mit grosser Schärfe ermöglicht, aber unzuver- wird, wenn der Mangangehalt erheblich über das angegebene hinausgeht.

Hinsichtlich sonstiger Manganbestimmungsmethoden für Unter- ng von Eisen und Eisenmanganen muss auf die ziemlich umfäng- diesen Gegenstand betreffende Literatur verwiesen werden [2]).

Pattinson's Methode. Man löst von Eisenmanganen etwa von Spiegeleisen 0,5 g, von noch manganärmerem Eisen 1 bis 2 g lpetersäure (12 ccm auf 1 g Eisen) auf, fügt Salzsäure (ebenfalls m auf 1 g Eisen) und, wenn erforderlich, Eisenchloridlösung in er Menge hinzu, dass die Menge des anwesenden Eisens mindestens so gross ist wie diejenige des Mangans, vertreibt die überschüssige so viel als thunlich durch Eindampfen auf einen kleinen Rest und hrt alsdann wie bei Erzuntersuchungen (S. 423).

Volhard's Methode. Man löst so viel des zu untersuchenden mangans oder Spiegeleisens (für manganärmere Eisensorten ist die

---

[1]) Die Anwendung der Volhard'schen Methode ist bei Eisenuntersuchungen zeitraubender als bei Erzuntersuchungen in Folge des Umstandes, dass die führung in schwefelsaure Lösung, wie aus der unten folgenden Beschrei- des Verfahrens sich ergiebt, weniger einfach sich gestaltet. Vermeidet jedoch einen Ueberschuss der erforderlichen Salpeter- und Salzsäure, so ist Mehrverbrauch an Zeit nicht bedeutend.

[2]) Särnström: Berg- und Hüttenmänn.-Zeitung, Bd. 40, S. 425. Schöffel Donath: Oester. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, Bd. 31, S. 229. Chlo- ethode in verschiedener Ausführung: Transactions of the American Insti- of Mining Engineers, vol. IX, p. 397 (Ford), vol. X, p. 100 und 101 (Kent Williams), vol. XII, p. 75 (Troilius), p. 79 (Mackintosh); Revue uni- lle des mines, vol. XIII, p. 460 (Raymond); Chemikerzeitung 1883, Nr. 69 1885, Nr. 61 (Hampe); ferner „Stahl und Eisen" 1885, S. 782 und 1886 0 (Reinhardt). Ueber eine rasche gewichtsanalytische Manganbestim- g: „Stahl und Eisen" 1886, S. 98 (Müller); über die neue Meineke'sche ganbestimmung: „Stahl und Eisen" 1886, S. 590 (Müller); über eine Ab- rung der titrimetrischen Manganbestimmung durch Kaliumpermanganat: hl und Eisen" 1887, S. 399 (Brand).

as abkühlen, verdünnt mit kaltem Wasser auf ungefähr 200 ccm, gt den Niederschlag auf ein Doppelfilter aus rasch filtrirendem ier zweckmässiger Weise unter Anwendung eines Piccard'schen gerohrs oder einer sonstigen Saugvorrichtung, und wäscht mit tem oder warmem Wasser aus, bis das Filtrat durch Jodkaliumstärke-ng nicht mehr blau gefärbt wird [1]). Heftiges Spritzen mit der Spritz-he muss vermieden werden, da der feine Niederschlag sonst leicht e durch das Filter geht. An den Wänden des Kolbens haftende le des Niederschlages belässt man an Ort und Stelle, wobei man Sorge trägt, den Kolben gut auszuspülen. Nach beendigtem Aus-hen bringt man das Filter sammt dem Niederschlag in den Fällungs-en zurück und behandelt es hier entweder genau wie bei der Pat-on methode mit saurer Eisenvitriollösung, oder — was vorzuziehen — man verwendet statt der Eisenvitriollösung eine Oxalsäurelösung, stellt durch Auflösen von 16 g Oxalsäure in einem Gemische von ccm Wasser und 400 ccm concentrirter Schwefelsäure. Mit der tte bringt man von dieser Lösung 50 bis 80 ccm in den Kolben, etwa 100 ccm Wasser hinzu und erwärmt unter öfterem Umschüt-auf etwa 60°, wobei der Niederschlag sich unter Kohlendioxyd-ickelung ziemlich rasch löst. Ist die Lösung völlig beendet, so wird Chamäleonlösung titrirt, wobei man sich hütet, dass die niederfallenden fen unmittelbar das Filterpapier treffen. Eine ganz gleiche Menge Oxalsäurelösung, wie man zur Auflösung des Manganniederschlages endete, misst man in ein Becherglas oder einen Kolben, wirft zwei r von gleicher Grösse, wie zum Filtriren des Niederschlages benutzt en, hinein, verdünnt mit Wasser, erwärmt auf 60° und titrirt eben-. Der Unterschied in der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter, iplicirt mit dem Titer der Chamäleonlösung auf Mangan, ergiebt den gangehalt. Der Titer auf Mangan ist derselbe wie bei der Be-ung von Eisenvitriollösung statt der Oxalsäurelösung; man hat, um zu finden, den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit 0,491 zu iplíciren. (Vergleiche Pattinsonmethode S. 423.)

Mittelbare Manganbestimmung. Man löst 0,5 bis 1 g des zu suchenden Spiegeleisens oder Eisenmangans [2]) bei Luftabschluss 19) in verdünnter Schwefelsäure, bestimmt durch Titrirung mit äleonlösung (beziehentlich Bichromatlösung) den Eisengehalt und t für Kohlenstoff und fremde Körper hinzu:

---

[1]) Um sich zu überzeugen, ob die Fällung des Mangans vollständig ge-n sei, empfiehlt es sich, einige Cubikcentimeter des zuerst erfolgenden Fil-s mit etwas Bleisuperoxyd und Salpetersäure zu kochen und durch ein ge-tes Asbestfilter zu filtriren. Rothfärbung der Flüssigkeit zeigt einen Man-halt an, ist jedoch die Rothfärbung nur schwach, so kann dieselbe als entlich vernachlässigt werden.

[2]) Für Untersuchung manganarmen Eisens ist die Methode nicht an-bar.

bei einem Eisengehalte	bis 20	Proc.	. . . .	7,5 Proc.
" " "	" 45	"	. . . .	6,5 "
" " "	" 65	"	. . . .	6,0 "
" " "	über 65	"	. . . .	5,5 "

Der Rest ist Mangan.

Colorimetrische Manganbestimmung[1]). Dieselbe ist, [illegible] schon erwähnt wurde, sehr geeignet für Eisensorten mit niedri[illegible] Mangangehalte, verliert aber an Zuverlässigkeit, wenn der Mangange[illegible] über 1,5 Proc. hinausgeht.

Man bedarf für dieselbe einer Normallösung, dargestellt d[illegible] Auflösen von 0,072 g krystallisirtem Kaliumpermanganat in 5[illegible] Wasser. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,05 mg Mangan. Etwa [illegible] vier Wochen muss die Lösung frisch bereitet werden, da sie all[illegible] ihre Farbe ändert; sie wird an einem schattigen Orte aufbewahrt.

Von dem zu untersuchenden Eisen löst man genau 0,2 g in e[illegible] mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben in 15 bis 20 ccm gewöhnli[illegible] Salpetersäure unter Erwärmen auf, lässt abkühlen, verdünnt die Lös[illegible] ohne zu filtriren, bis zur Marke mit destillirtem Wasser und schüt[illegible] um gleichmässige Mischung zu erzielen, gut um. Für jede anzu[illegible] lende Probe nimmt man von dieser Lösung mit einer Pipette 10 [illegible] heraus (so dass man, wenn man will, 9 bis 10 Vergleichsuntersuchun[illegible] anstellen kann), bringt dieselben in ein Becherglas von ca. 50 ccm In[illegible] und fügt 2 ccm Salpetersäure hinzu; erhitzt bis zum beginnenden Sie[illegible] entfernt die Flamme, fügt eine kleine Menge Bleisuperoxyd hinzu[illegible] dass dasselbe in einigem Ueberschusse zugegen ist und theilweise u[illegible] löst bleibt, schüttelt um und erhitzt noch einige Minuten zum Sie[illegible] Alsdann lässt man etwas abkühlen und den Rückstand des ungelö[illegible] Bleisuperoxyds sich absetzen, filtrirt das Klare durch ein geglühtes [illegible] mit Chamäleonlösung, dann mit Wasser ausgewaschenes Asbestfilte[illegible] eine der Standbüretten, wie sie zur colorimetrischen Kohlenstoffp[illegible] benutzt werden (S. 458) und wäscht den Rückstand im Glase, ohne aufzurühren, mit möglichst wenig Wasser aus. Sobald das De[illegible] [illegible] vollständig farblos ist, hört man mit Auswaschen auf.

[illegible]e zweite gleiche Bürette bringt man — am besten mit ein[illegible] [illegible] der oben erwähnten Normallösung 1 bis 4 ccm, je nachdem [illegible] der zu prüfenden Eisenlösung lichter oder dunkler ersch[illegible] [illegible] dieselben vorsichtig so lange mit Wasser, bis beide Lö[illegible] [illegible] Licht oder ein Blatt weisses Papier gehalten, gl[illegible] [illegible]en. Eine einfache Rechnung ergiebt nun den gesuch[illegible] [illegible] Bezeichnet

[illegible] Anzahl der von der Normallösung entnommenen C[illegible] [illegible]ntimeter,

---

1) [illegible] Peters, Pichard u. A.

b die Anzahl der Cubikcentimeter, auf welche jene *a* ccm verdünnt werden mussten, damit der gleiche Farbenton, als ihn die zu prüfende Eisenlösung besass, erschien,

c die Anzahl der Cubikcentimeter der zu untersuchenden Eisenlösung,

ler Mangangehalt der Eisenlösung:

$$\frac{ac}{4b} \text{ Procente.}$$

Ian stelle mindestens vier Proben nach einander an und nehme Durchschnitt derselben, wobei man stets das nämliche Filter wieder Filtriren benutzt. Sollte das Ergebniss der ersten Probe erheblich ger ausfallen als das der folgenden, wie es vorkommt, wenn das ilter noch oxydirbare Körper enthält, so lasse man dasselbe ausser cht.

athsam ist es, das Asbestfilter ziemlich dicht zu stopfen, weil sonst Theilchen des überschüssig zugesetzten Bleisuperoxyds durch das gehen und der Lösung, in welcher sie suspendirt bleiben, eine re Farbe verleihen. Bemerkt man diesen Vorgang, so ersetzt n besten das durchlässige Filter durch ein frisches. Zum Filtrinutzt man einen gewöhnlichen Trichter, in dessen Rohr man das ilter hineindrückt.

Phosphor. Molybdatmethode und Magnesiamethode. löst von phosphorreicherem Roheisen 1 g, von phosphorärmerem 2 bis 5 g in Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht unter denselben htsmaassregeln wie für die Siliciumbestimmung (Seite 461) auf, in einer Porcellanschale zur Trockne und erhitzt die Schale mit Inhalte etwa eine Stunde lang auf einer glühenden Eisenplatte r völligen Zerstörung aller Kohlenstoffverbindungen [1]). Diese Zerg ist nothwendig, weil sonst die Phosphorsäure niemals vollständig [2]). Den Rückstand behandelt man wie bei der Siliciumbestimmung ncentrirter Salzsäure, dampft ein, löst wieder in Salzsäure, erwärmt

---

Bei Benutzung eines grossen Porcellantiegels statt der Schale lässt sich, oben erwähnt wurde, das Glühen über freier Flamme ausführen und abkürzen.

Zur Umgehung des lästigen Glühens sind verschiedene Vorschläge geworden. Folgendes von mir bewährt gefundene Verfahren (nach s) kann empfohlen werden. 1 g Roheisen in 50 ccm oder 5 g Stahl in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gelöst, zum Sieden erhitzt, mit 25 ccm Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser versetzt und Minute gekocht, wobei der Kohlenstoff unter Ausscheidung von MnO_2 t wird. Man fügt nach und nach in kleinen Mengen Ammoniumchlorid bis alles Mangan wieder gelöst ist, kocht bis zum Verschwinden des eruchs, engt die Lösung, wenn erforderlich, ein, stumpft den Säureüberdurch etwas Ammoniak ab und verfährt nun wie gewöhnlich. Ueber nd andere Phosphorbestimmungen vergl. „Stahl und Eisen" 1887, S. 401.

noch einige Zeit zur thunlichsten Verjagung der überschüssigen verdünnt mit wenig Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, engt die Fl keit durch Eindampfen auf eine sehr geringe Menge ein (bei 5 g nicht über 50 ccm, bei 1 g Eisen nicht über 20 ccm) und verfährt wie bei der Untersuchung der Erze (Seite 426), um den Phospho weder nach der dort beschriebenen Molybdatmethode oder (bei An heit von Arsen oder bei sehr reichlichem Phosphorgehalte) nac ebenfalls beschriebenen Magnesiamethode zu bestimmen.

Volumetrische Phosphorbestimmung. Dieselbe is raschen, allerdings nur annähernd zuverlässigen Bestimmung h Phosphorgehalte in kohlenstoffarmem Eisen geeignet und dient i sondere auf Thomaswerken zur regelmässigen Ueberwachung de triebes, indem man mit Hülfe derselben jeden Einsatz nach bee Entphosphorung auf seinen Phosphorgehalt untersucht. Da die lässigkeit der Bestimmung mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt Eisens abnimmt, so eignet sich besonders das fertig geblasene, nicht mit Eisenmangan oder Spiegeleisen versetzte Eisen für die U suchung. Man verfährt folgendermaassen. 0,882 g Eisen wer 11 bis 12 ccm Salpetersäure unter Erwärmen bis zum Sieden dann die Phosphorsäure durch Zusatz von 50 ccm Ammoniummol lösung gefällt. Man rührt tüchtig um, lässt den Niederschlag an warmen Orte sich absetzen, wozu etwa eine Stunde erforderlich ist, mit einem Heber die über dem Niederschlage stehende Flüssigk und spritzt den Niederschlag in ein Messröhrchen, dessen unter engter Theil in Cubikmillimeter getheilt ist [1]). Nach einer halb einer Stunde hat derselbe sich abgesetzt und man liest die Anzah Cubikmillimeter ab, welche nach Multiplication mit 0,0025 den Pho gehalt in Procenten ergeben [2]).

Schwefel. Uebersicht. Von den nachstehend beschriebene Schwefelbestimmungsmethoden ist die als Eggertz'sche Schw probe bezeichnete, welche zu ihrer Ausführung nur etwa eine Stunde Zeit beansprucht, in solchen Fällen gut geeignet, wo es um eine rasche annähernde Schätzung kleiner Schwefelmengen (0,1 Proc.) handelt. Sie verliert um so mehr an Zuverlässigk höher der Schwefelgehalt steigt, und auch bei kleineren Sc gehalten sind Irrungen von einigen Hundertstel Procenten nic geschlossen. Aus diesem Grunde ist sie mehr zur Beantwortu allgemeineren Frage, ob ein Eisen mit niedrigem, mittlerem oder h Schwefelgehalte vorliegt, als für genaue Bestimmungen geeignet. Brommethode dagegen ermöglicht sehr genaue Bestimmunge

---

[1]) Solche Messröhrchen für die in Rede stehende Bestimmung si C. Desaga in Heidelberg vorräthig.

[2]) Ueber ein ähnliches Verfahren vergl. „Stahl und Eisen" 1887, (Wedding).

lie empfehlenswertheste überall da, wo öftere genaue Schwefel-immungen angestellt werden. An ihrer Stelle kann mit ebenfalls m Erfolge die Eisenchloridmethode angewendet werden, wo nur inzelt Schwefelbestimmungen vorkommen und aus diesem Grunde der lie Brommethode erforderliche Apparat nicht zur Verfügung steht[1]).

1) **Methode Eggertz.** Dieselbe beruht auf der Färbung eines rblechs durch den beim Auflösen des schwefelhaltigen Eisens in ver-ter Schwefelsäure sich entwickelnden Schwefelwasserstoff. Erforder-sind: I. Ein Silberblech, ca. 15 mm lang, 6 mm breit, 1 mm stark, aus Legirung von 75 Thln. Silber mit 25 Thln. Kupfer bestehend (reines r giebt bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs weniger deutlich schiedene Färbungen und ist deshalb nicht zu gebrauchen), in der des Randes an der einen schmalen Seite mit einem kleinen Loche hen, um an einem Drahte in senkrechter Lage aufgehängt werden önnen. Jeder Silberarbeiter besitzt diese Legirung. Nothwendig doch eine möglichst gleichmässige Zusammensetzung. Man kann von derselben überzeugen, wenn man Stücke des Blechs einer felwasserstoffhaltigen Atmosphäre aussetzt. Ist die Zusammen-g ungleichartig, so erscheint die Reaction an den kupferreicheren n stärker, an den silberreicheren schwächer; dadurch wird aber antitative Schätzung sehr erschwert. Das Blech muss vor dem uche auf das Sorgfältigste geputzt werden, ohne mit den Fingern rt zu werden oder gar mit Fett in Berührung zu kommen. Man t sich eines mit weichem Leder überzogenen und mit feinem teinpulver bestreuten Streichriemens, auf welchem das mit auf-em Papier oder einer geeignet geformten kleinen Zange erfasste hin und her geführt wird, bis es blank erscheint; man reinigt es mit Filtrirpapier von anhaftendem Schleifmateriale. II. Ein Draht einsilber, ca. $\frac{1}{2}$ mm stark, 40 mm lang, zum Aufhängen des Silber-dienend und deshalb S-förmig gebogen. III. Eine Flasche aus cylinderförmig, mit kurzem, etwas verengtem Halse, im Lichten mm weit, 120 mm bis an den Hals hoch, Halsöffnung 15 mm weit. Hals wird durch einen gut passenden Kork verschlossen, an dessen r Seite in der Mitte eine kleine Oese aus Silberdraht befestigt ist, m zum Aufhängen des Blechs dienenden Draht einhängen zu n. IV. Schwefelsäure von 1,23 specif. Gew. Man erhält dieselbe Vermischen von 27 ccm englischer Schwefelsäure mit 100 ccm r und hebt sie in einem gut verschlossenen Glase zum Gebrauche auf. Von dem zu untersuchenden, fein zerkleinerten Eisen wägt man ab, bringt dasselbe auf den Boden der Flasche, giebt 1,5 g oder n Schwefelsäure von der angegebenen Concentration hinzu und

---

[1]) Eine neuere sehr empfehlenswerthe Bestimmungsweise des Schwefels auf etrischem Wege von Wiborgh, welche genaue Ergebnisse liefert und Ausführung nur kurze Zeit beansprucht, ist während des Druckes dieses is veröffentlicht worden. Vergl. hierüber: Stahl und Eisen 1886, S. 230.

ıg und zwei Glashähnen versehen. Der in dem Zweigrohre Hahn muss etwas oberhalb der Horizontalebene angebracht :he durch die Uebergangsstelle aus dem stärkeren in den en Theil des Glasrohrs hindurchgeht und, wie Fig. 149 zeigt,)urchbohrung besitzt, so dass man durch entsprechende Dre- ·tande ist, die aus dem Kolben A kommenden Gase und Dämpfe ıach C hinüberzuleiten oder nach aussen entweichen zu lassen,

49.



um sie mit Bleizuckerpapier auf ihren Gehalt von Schwefelwasserstoff zu prüfen. Das Rohr C wird mit groben Glasperlen gefüllt. In dem Hahntrichter b befindet sich eine Lösung von Brom in Salzsäure, d ist ein Ableitungsrohr für das entweichende Gas, dessen herausragendes Ende man, um nicht durch die Bromdämpfe belästigt zu werden, abwärts biegt und in ein bedecktes Gläschen mit Kalilauge eintauchen lässt, sofern man nicht, was noch besser ist, den Versuch unter einem Dunstabzuge vornehmen kann. Auf das Eisen in dem bringt man eine kleine Menge ausgekochten Wassers und prüft ch Oeffnen des Hahns f und Schliessen des Hahns vor C, ob ·at dicht ist. Alsdann lässt man den Hahn des Kohlensäure- ıo weit geöffnet, dass, nachdem durch entsprechende Drehung ȝ zwischen A und C die Verbindung hergestellt wurde, ein ırker Gasstrom durch den Apparat hindurchgeht, tröpfelt aus ıtrichter b so viel Bromlösung in das Rohr C (während der g geschlossen gehalten wird), dass die Glasperlen vollständig ıetzt sind, füllt den Hahntrichter c auf dem Kolben A mit von 1,12 specif. Gew. und lässt einen Theil derselben (circa ı den Kolben A hineinlaufen. Es beginnt alsbald die Lösung ı unter Entwickelung von Gas, welches durch das Rohr C entweicht. Der im Eisen enthaltene Schwefel wird hierbei felwasserstoffgas verflüchtigt, durch die Bromlösung in C aber felsäure oxydirt und als solche zurückgehalten. Der Hahn nsäureapparats bleibt während des ganzen Versuchs etwas wodurch das Uebertreten von Bromdämpfen nach A ver- l, falls hier die Wasserstoffentwickelung nachlassen sollte. im Anfange gewöhnlich ziemlich stürmische Gasentwickelung wird, lässt man wiederholt frische Salzsäure aus C nachlaufen ıt schliesslich, wenn hierdurch keine stärkere Entwickelung orgerufen wird, allmälig zum Sieden. Im Ganzen gebraucht jedes Gramm abgewogenen Eisens 5 ccm Salzsäure, und es sich, diese Menge im Voraus abzumessen. Wird die Brom- C entfärbt (was im Anfange sehr rasch, später langsamer ıen pflegt), so lässt man sie durch vorsichtiges Oeffnen des ı den darunter gestellten kleinen Becherkolben ablaufen und ıung aus b zutreten. Wenn schliesslich das Eisen in A voll-

ıch zur Phosphorbestimmung ist dieselbe Methode brauchbar, da
:r Phosphorgehalt des Eisens als Phosphorsäure neben der Schwefelsäure
ung befindet; nicht brauchbar ist sie zur Siliciumbestimmung, da nicht
ıze Menge des Siliciums ungelöst zurückbleibt. Auch für die Kohlenstoff-
mung giebt sie weniger gute Resultate als die oben beschriebene Zer-
durch Kupferammoniumchlorid.

Chrom (Vanadin). In manchen Roheisensorten findet sich
ı als zufälliger Bestandtheil bis 1 Proc., im Chromstahle als
tlicher Bestandtheil von 0,1 bis 1 Proc., selten darüber. Diese
gen Mengen im Verhältnisse zu der Menge des Eisens lassen
besondere Trennungsmethode als zweckmässig erscheinen. Man
bis 10 g des Roheisens oder Stahls bei Luftabschluss in einem
n in verdünnter Salzsäure (auf jedes Gramm Eisen 5 ccm Salz-
von 1,12 specif. Gew. und 10 ccm Wasser) auf, kocht einige
bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, verdünnt dann mit Wasser
ie anderthalbfache bis doppelte Menge, lässt erkalten, setzt, ohne
ltriren, vorsichtig Baryumcarbonat in geringem, aber deutlich
nbarem Ueberschusse hinzu, verkorkt die Flasche luftdicht und
mindestens 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Chrom-
wird hierdurch gefällt, während alles in Form von Chlorür vor-
ne Eisen in Lösung bleibt. Man filtrirt, wäscht rasch mit kaltem
r aus, spritzt den Rückstand in ein kleines Becherglas, behandelt
ıit Salzsäure und fällt in der Siedhitze — ohne die rückständig
nde Kohle u. s. w. abzufiltriren — durch Ammoniak sämmtliches
noxyd nebst etwa vorhandenen geringen Mengen Eisenoxyd aus,
nd fast alles Baryumsalz gelöst bleibt. Der Niederschlag wird
in kleines Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, ge-
net, dann im Platintiegel, nachdem das Filter eingeäschert ist, mit
atriumcarbonat und 0,5 g Salpeter bis zum Aufhören der Gasent-
lung geschmolzen. Die Schmelze, welche alles Chrom als Natrium-
ıat enthält, wird mit Wasser behandelt, die entstehende Lösung von
zurückbleibenden Eisenoxyd u. s. w. abfiltrirt, dann zur Abschei-
der Kieselsäure und Reduction der Chromsäure mit Alkohol zur
ne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, in Wasser
, die Kieselsäure abfiltrirt, aus dem Filtrate Chromoxyd in Sied-
durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen.

Bei Untersuchung von chromreicheren Eisenchromlegirungen, welche
arstellung des Chromstahls benutzt werden, kann man in derselben
verfahren, verwendet jedoch nur 1/2 bis 1 g zur Untersuchung.

Enthielt das Eisen Vanadin, wie es beim Roheisen mitunter der
st, so hinterbleibt dasselbe in der vom Chromoxyd abfiltrirten
niakalischen Lösung. Bei Zusatz von Schwefelammonium färbt
dieselbe in diesem Falle roth. Säuert man diese schwefelammon-
e Lösung mit Essigsäure an und lässt sie in einem verkorkten
n 24 Stunden stehen, so fällt braunes Schwefelvanadin aus, welches

filtrirt, mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und [...] haltendes Glühen in Vanadinsäureanhydrid umgewandelt wird. [...] enthält 56,19 Proc. Vanadin.

Wolfram. Dasselbe hat nur bei Untersuchung des Wolf[...] und der zur Darstellung desselben benutzten Eisenwolfram[...] Bedeutung. Ersterer enthält bis 9 Proc., letztere bis 50 Proc. [...] Man verwendet 0,5 bis 2 g zur Untersuchung, zersetzt die Pr[...] längeres Erhitzen mit Königswasser, dampft zur Trockne ein, lö[...] in Salzsäure, filtrirt und wäscht mit salzsäurehaltigem Wa[...] Der Rückstand, welcher aus Wolframsäure, Kieselsäure, Graphit [...] unzersetzten Eisenverbindungen besteht, wird getrocknet, mit [...] kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter geschmol[...] Schmelze wird mit Wasser gelöst, mit Salzsäure zwei- bis dr[...] Trockne verdampft, im Luftbade auf 120° erwärmt, wieder in [...] ter Salzsäure gelöst, filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser [...] gewaschen (bei Anwendung reinen Wassers geht die Wolframsä[...] weise durchs Filter). Man trocknet, entfernt den aus Wolframs[...] Kieselsäure bestehenden Rückstand so vollständig wie möglich v[...] äschert das letztere ein, glüht und wägt. Zur Entfernung d[...] säure bringt man nun ein Stückchen Ammonfluorid in den Tie[...] einige Tropfen Wasser hinzu, dampft ein, erhitzt den Rückstand [...] ganz gelinde, dann sehr allmälig bis zum Glühen und zur völli[...] treibung der Fluorverbindungen und wägt abermals. Die Differ[...] die Kieselsäure an, entsprechend dem Siliciumgehalte des unt[...] Eisens; der Rückstand ist Wolframsäure.

Eine andere, als noch genauer empfohlene, Methode zur T[...] der Kieselsäure von der Wolframsäure ist folgende [1]). Man [...] den aus Kieselsäure und Wolframsäure bestehenden Rückstand [...] fünffachen Menge Monokaliumsulfat ($KHSO_4$) so lange, bis di[...] Schmelze sichtbaren Flocken von Kieselsäure vollständig versc[...] lässt erkalten und behandelt die Schmelze mit einer ve[...] von Ammoniumcarbonat. Wolframsäure geht in Lösung [...] eibt zurück und wird nach dem Auswaschen und Glühen [...] Abzug des Gewichts derselben vom Gesammtgewichte d[...] erhält man das Gewicht der Wolframsäure. Letztere [...] Proc. Wolfram.

Titan. Titan findet sich mitunter im Roheisen, beso[...] Man löst zu seiner quantitativen Bestimmung 10 bis [...] Salpetersäure in ganz derselben Weise, wie für die [...] heidet die Kieselsäure unter denselben Vorsich[...] der Titanbestimmung in Erzen (Seite 432) ab [...]

[...]buch 1884, S. 39.

mit der Lösung ebenso wie in jenem Falle. Die geglühte Titan-
enthält 60,97 Proc. Titan.

Sauerstoff. Ein Sauerstoffgehalt findet sich im kohlenstoff-
ı Flusseisen und wird, wie bekannt, durch einen Manganzusatz
m geschmolzenen Metalle entfernt. Fertiges Flusseisen kann des-
sofern es manganhaltig ist, nur noch unerhebliche Mengen von
stoff enthalten, und eine Bestimmung desselben kann nur in Aus-
efällen und mehr für wissenschaftliche Zwecke als für die tägliche
rwachung des Betriebes Werth besitzen. Sie lässt sich ausführen
Glühen der vollständig fettfreien und trockenen Eisenspäne im
ı und vollständig trockenen Wasserstoffstrome und Auffangen des
henden Wasserdampfs in einem gewogenen mit wasserfreier Phos-
äure gefüllten Rohre. Zur Erlangung trockener und fettfreier
e müssen die auf Seite 447 gemachten Bemerkungen in weitestem
nge Berücksichtigung finden. Das zur Sauerstoffentziehung die-
e Wasserstoffgas wird aus verdünnter Schwefelsäure mit arsen-
n Zink in einem Kipp'schen Apparate entwickelt, zur Reinigung
vollständigen Trocknung der Reihe nach hindurchgeleitet durch
Lösung von Bleioxyd in Kaliumhydroxyd, durch ein im gelinden
en erhaltenes Rohr mit platinirtem Asbest (zur Beseitigung von zu-
in die Leitung gerathenem freiem Sauerstoff), concentrirte Schwefel-
, wasserfreie Phosphorsäure. Zum Glühen der Eisenspäne dient
Glasrohr von etwa 18 mm Durchmesser, 700 mm Länge, an dem
henden Ende zu einer Spitze ausgezogen, an welche das gewogene
rptionsrohr durch ein übergeschobenes Stück Kautschukschlauch
ttelbar angeschlossen wird. Das andere Ende des Absorptionsrohrs
ndet man mit einer, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Wasch-
e, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft unmöglich zu
en. Man verwendet etwa 15 g Späne, welche auf einem breiten,
r ausgeglühten Porcellanschiffchen in das Rohr geschoben werden.
Erhitzung des letzteren kann ein Verbrennungsofen, wie auf S. 455
bildet, benutzt werden. Ehe das Glühen beginnt, muss natürlich
ganze Apparat durch ein- bis zweistündiges Hindurchleiten von ge-
netem Wasserstoff mit diesem Gase gefüllt werden. Alsdann schaltet
das kurz zuvor gewogene Absorptionsrohr ein und beginnt, das
rennungsrohr zu erwärmen, während ununterbrochen Wasserstoff-
hindurchgeht. Wenn die Temperatur bis zum hellen Glühen ge-
en ist, erhält man dieselbe während 30 bis 40 Minuten auf dieser
, dreht dann allmälig die Flamme aus, entfernt, wenn der Apparat
ich erkaltet ist, das Absorptionsrohr, saugt zur Verdrängung des
schlossenen Wasserstoffs phosphorsäuretrockene Luft hindurch und
Auch das Schiffchen sammt seinem Inhalte kann man zur Prüfung
rhaltenen Ergebnisses wägen. Der Gewichtsverlust desselben muss
stens annähernd mit dem aus dem gewogenen Wasser berechneten

…urlösung nebst dem ungelösten Rückstande benutzen; auch zur Be-…mmung von Kupfer oder Mangan ist diese Lösung verwendbar, sofern …icium und Phosphor nicht oder in besonderen Proben bestimmt werden …len [1]); für die Bestimmung der letztgenannten Körper, wie auch von …sen und Antimon, ist sie nicht brauchbar. Dagegen lässt sich die …stimmung des Siliciums, Phosphors, Mangans, Kupfers, Kobalts, …kels, beziehentlich auch des Antimons und Arsens, recht gut in einer …d derselben Probe ausführen.

… *Gang der Untersuchung bei Abwesenheit von Arsen …d Antimon.* Man bestimmt zunächst Silicium nach der Schmelz-…hode (Seite 466). Die von der Kieselsäure ablaufende Flüssigkeit … in einem Erlenmeyer'schen Kolben so weit verdünnt, dass in …iter höchstens 3 g Eisen enthalten sind, und dann nach der auf … 446 beschriebenen Ammoniumcarbonatmethode behandelt. Eisen-…d und Phosphorsäure fallen vollständig aus, Mangan, Kupfer, Kobalt … Nickel bleiben in Lösung. Der Niederschlag wird in Salpetersäure …t und die Lösung entweder ganz oder — bei grossem Phosphor-…lte und reichlicher Menge gelösten Eisens — nach vorausgegangener …ilung zur Phosphorbestimmung verwendet. Aus dem mit Essigsäure …säuerten Filtrate fällt man zunächst durch Einleiten von Schwefel-…erstoff gemeinschaftlich Kupfer, Kobalt und Nickel, um diese Metalle …r in bekannter Weise zu trennen [2]), alsdann das Mangan durch …oniak und Schwefelammonium (S. 439), um dasselbe als Mangan-…r zu wägen [3]).

… *Gang der Untersuchung bei Anwesenheit von Arsen und …timon.* Man verwendet 15 g Eisen zur Untersuchung. Ist nur Arsen …gen, so kann die Bestimmung desselben mit der Phosphorbestim-…g, wie auf S. 426 angegeben, vereinigt werden, indem man entweder … besondere Probe oder auch den bei der Ammoniumcarbonatmethode, … oben beschrieben, erhaltenen Niederschlag von Eisenoxyd, Phosphor-…re und Arsensäure dazu benutzt; ist auch Antimon zugegen, so ist … Ausfällung dieser Körper nebst dem Kupfer durch Schwefelwasserstoff … der Trennung des Mangans vom Eisen nothwendig, nachdem das

---

[1]) In diesem Falle muss die Lösung eingedampft, der Rückstand mit …säure behandelt, die Lösung filtrirt, das Ungelöste durch Glühen und …melzen mit Natriumkaliumcarbonat und etwas Salpeter aufgeschlossen und … Kieselsäure abgeschieden werden. Kupfer fällt man in diesem Falle durch …wefelwasserstoff aus der nicht übermässig sauren Lösung.

[2]) Auflösen in Königswasser, Verjagen der Salpetersäure, Ausfällen des …ers aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, der anderen beiden …alle durch Ammoniak und Schwefelammonium (Seite 442).

[3]) Bei grösserem Mangangehalte empfiehlt es sich, durch maassanalytische …ganbestimmung nach der Chloratmethode (Seite 464) die Richtigkeit der …chtsanalytischen Bestimmung zu prüfen. Letztere giebt leicht etwas zu …rige Werthe.

eisens entstanden; Vanadinsäure ist in einigen Frischschlacken enthalten.

Häufig wird also eine, der quantitativen Bestimmung der einzelnen [...]er vorausgehende, qualitative Untersuchung entbehrlich sein, zumal [...] die näheren Umstände bekannt sind, unter denen die Schlacke [...]gte.

Quantitative Untersuchung. *Bestimmung sämmtlicher [...]öhnlich vorkommenden Bestandtheile mit Ausnahme [...] Schwefels und der Alkalien.* Die möglichst fein gepulverte [...]acke (etwa 2 g) wird mit concentrirter Salzsäure (1,19) in mässiger [...]e unter häufigem Umschütteln bis zur Lösung alles Löslichen be[...]t, dann in einer Porcellanschale unter Salpetersäurezusatz [1]) auf [...] Wasserbade zur Trockne verdampft, wiederum mit concentrirter [...]ure befeuchtet und einige Zeit gelinde erwärmt, worauf man mit [...]r verdünnt und die Kieselsäure abfiltrirt.

[...]icht immer jedoch findet bei der Behandlung der Schlacke mit [...] eine vollständige Zersetzung statt, und ein Aufschliessen des [...]tandes durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat ist in allen [...]ällen nothwendig, wo sich bei Untersuchung mit dem Glasstabe [...]m Filtriren noch knirschende Theilchen erkennen lassen. Auch [...] wenn die Schlacke bei der Auflösung gelatinirte, pflegen noch [...]e Mengen Thonerde, Eisen oder Mangan bei der Kieselsäure zurück[...]ben; deshalb empfiehlt sich für sehr genaue Untersuchungen auch [...]in Aufschliessen der scheinbar reinen Kieselsäure.

[...]as Filtrat von der Kieselsäure wird nach der Acetatmethode [...]86) behandelt und die weitere Untersuchung in ganz derselben [...] wie die Erzuntersuchungen durchgeführt. Der beim Kochen der [...]haltigen Lösung entstehende Niederschlag, welcher alles Eisenoxyd, [...]honerde und Phosphorsäure enthält, kann, nachdem er in Salpeter[...] gelöst wurde, getheilt werden, so dass ein Theil zur Phosphorsäure[...]mmung, der andere Theil zur Bestimmung der übrigen Körper, wie [...] besprochen, benutzt wird [2]). Enthält die Schlacke jedoch verhält[...]ssig wenig Eisen und Thonerde neben viel Phosphorsäure — wie [...]elmässig bei den Thomasschlacken der Fall ist — so würde der [...]nde Eisen- und Thonerdegehalt nicht zur Bindung der Phosphor[...] ausreichen und deshalb entweder Kalkerde mit ausfallen oder

[1]) Zur Höheroxydation alles anwesenden Eisenoxyduls. Hochofenschlacken [...] ihren gesammten Eisengehalt, Frischschlacken den grössten Theil [...] in Form von Oxydul.

[2]) Bei thonerdereichen und eisenarmen Schlacken (Hochofenschlacken) ist [...]ch Acetat entstehende Niederschlag gewöhnlich sehr schlecht filtrirbar. [...]rbeit lässt sich wesentlich erleichtern, wenn man vor der Fällung eine [...]ene Menge der zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung bestimmten [...]isenlösung (Seite 418) zusetzt und deren Eisengehalt später bei der [...]ung in Rücksicht zieht.

Phosphorsäure in Lösung bleiben. Zur Vermeidung dieses F
man zu der Lösung vor dem Neutralisiren derselben so
Eisenchloridlösung, dass der beim Neutralisiren anfänglich si
Niederschlag eine deutlich braune Farbe besitzt, und be
Eisengehalt der Schlacke maassanalytisch in besonderer Prob

Zur Erkennung des Eisenoxydulgehalts neben Eisenoxy
man in einer Probe den Gesammteisengehalt, eine zweite l
Luftabschluss, um alsdann entweder durch die Zinnchlorürm
Oxydgehalt oder durch die Bichromatmethode den Oxydulge
stimmen.

Bestimmung der Alkalien. Dieselbe lässt sich zw
Bestimmung der übrigen Körper vereinigen, häufig aber w
bequemer finden, eine besondere Probe, und zwar mindesten
zu verwenden. Beim Behandeln der feingepulverten Schlacl
centrirter Salzsäure gehen gewöhnlich die Alkalien vollständig
auch wenn der Rückstand nicht aus ganz reiner Kieselsäur
sollte. In jedem Falle dampft man nach Zusatz von Salpet
nächst ein, erwärmt mit concentrirter Salzsäure, verdünnt
und filtrirt. Fürchtet man, dass in dem unvollständig aufge
Rückstande noch Alkalien gegenwärtig sein könnten, so wi
mit Ammoniumfluorid oder Flusssäure aufgeschlossen und die
Lösung mit der früher erhaltenen vereinigt. Man kann nu
durch Schwefelammon Eisen, Thonerde, Mangan und Phosph
sammen ausfällen, oder — was meistens vorzuziehen sein dür
fällt durch die Acetatmethode, jedoch unter Anwendung von A
carbonat und -acetat statt der Natriumsalze, Eisenoxyd, Th
Phosphorsäure, fügt dann Brom in ziemlich reichlicher Me
kalten Lösung, rührt tüchtig um, übersättigt, bevor noch
gelöst ist, mit concentrirtem Ammoniak, erhitzt zum Sieden
das ausgefallene Mangansuperoxyd ab[1]). Durch Ammonium
man Kalk[2]); das Filtrat von demselben wird zur Trockne
und zur Entfernung der reichlich vorhandenen Ammoniaksal
Platinschale geglüht. Den Rückstand löst man in verdünnter
fügt Ammoniak und reines Ammoniumphosphat hinzu, um di
auszuscheiden. Nach 12stündigem Absitzen wird filtrirt,
zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks anhaltend erw
eingedampft, schwach angesäuert, mit Eisenchloridlösung ve
sie gelblich erscheint, mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, ge
durch Eisenoxyd nebst der gesammten überschüssig zugeset
phorsäure niedergeschlagen werden (der Niederschlag mus

[1]) Vergl. die Anmerkung auf Seite 440.

[2]) Zu beachten ist, dass käufliches Ammoniumoxalat häufig fe
enthält und daher erst durch Umkrystallisiren gereinigt werden
es bei der Alkalienbestimmung benutzt werden soll.

enge zugesetzten Eisenchlorids rothbraun aussehen); nach und Auswaschen wird das Filtrat zur Trockne verdampft kstand geglüht. Es bleiben hierbei nur die Alkalien (als ück. Ist nur Kaliumchlorid zugegen, so bedarf es keines ahrens [1]); ist neben Kalium- auch Natriumchlorid anwesend n eine getrennte Bestimmung für nothwendig — ein Fall, a vorkommen wird —, so löst man, nachdem beide Salze ich gewogen sind, in ganz wenig Wasser auf, setzt Platin- berschusse hinzu, dampft bei gelinder Wärme bis fast zur fügt Weingeist zu dem Rückstande, lässt einige Stunden en, filtrirt auf ein bei 130° getrocknetes und gewogenes t mit Weingeist aus, trocknet wieder bei 130° und wägt das ide Kaliumplatinchlorid (entsprechend 30,56 Proc. Kalium- e Differenz giebt den Natriumchloridgehalt.

ile Kaliumchlorid entsprechen 63,19 Theilen Kaliumoxyd, atriumchlorid 53,07 Theilen Natriumoxyd.

mung des Schwefels und der Schwefelsäure. Zur ng des nicht oxydirten, also in Form von Sulfi- tenden Schwefelgehalts der Schlacken ist die auf iriebene Brommethode vortrefflich geeignet. Selbst dann, hlacke nicht vollständig durch Salzsäure zersetzbar sein doch der Schwefel derselben vollständig ausgetrieben, so diesem Falle die Ergebnisse genau ausfallen. In Rück- auf den Umstand, dass die Schlacken nicht, wie das me- n, beim Auflösen in Salzsäure Wasserstoffgas entwickeln, entstehende Schwefelwasserstoffgas mit davon führt, und erentheils eine starke Neigung besitzen, mit Salzsäure zu , von Säure schwer angreifbaren Masse zusammenzuballen, Lenderungen des früher beschriebenen Verfahrens erforder- pparat (S. 470) wird in ganz derselben Weise wie bei chungen zusammengestellt. Man verwendet 5 bis 10 g l zerreibt sie so fein wie irgend möglich. Mit derselben 30 bis 40 ccm heisses Wasser in den Kolben, öffnet den ohlensäureapparats so weit, dass ein mässig starker Gas- den Kolben hindurch geht und erhitzt zum Sieden. Die dem Absorptionsrohre sind inzwischen bereits mit Brom- zt. Durch die Bewegung der Flüssigkeit, welche das Sieden , wird das Zusammenballen der Schlacke verhindert. Nun n concentrirte Salzsäure in die siedende Flüssigkeit laufen. Eintreten der kalten Säure in den Kolben eine Verdichtung en anfüllenden Dämpfe stattfindet, muss das Einlassen mit

[1] chlorid ohne Natriumchlorid ist der häufigere Fall; Natrium- dürfte kaum jemals vorkommen.

Vorsicht geschehen und der Kohlensäurestrom darf nicht unterbro werden, damit nicht ein Zurücktreten von Bromdämpfen oder gar Bromlösung in den Kolben stattfinde. Für jedes Gramm Schlacke wendet man 8 bis 10 ccm Salzsäure. Im Uebrigen ist der Verlauf bei Eisenuntersuchungen.

Die in dem Kolben zurückbleibende Lösung enthält die Schwe säure der Schlacke. Man dampft in einer Porcellanschale zur Tro scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und fällt aus der Lö die Schwefelsäure durch Baryumchlorid.

Bestimmung der Vanadinsäure. Dieselbe wird in dersel Weise wie bei Untersuchung der Erze (S. 432) bewirkt. Enthält Schlacke wenig Eisen bei viel Phosphorsäure (Thomasschlacken), so man so viel Eisenchlorid zu der Lösung, bis der durch Ammonia zeugte Niederschlag eine deutlich braune Färbung besitzt.

2) Allgemeines über die Untersuchung d im Folgenden behandelten Metalls.

Die metallurgische Probirkunde, Dokimasie, bezweckt die mittelung derjenigen Bestandtheile von Erzen, Hüttenproducten (Le oder Steinen, Speisen, Metallgemischen, Oxyden und Hüttenabfällen Schlacken, Ofenbrüche, Flugstaub etc.) und Legirungen, welche im Gr betriebe als technisch wichtig daraus gewonnen werden. Die Ergeb dieser Untersuchungen dienen entweder zur Feststellung des Wer dieser Natur- oder Industrieerzeugnisse, oder zur Beaufsichtigung Verlaufes des Processes. Eine dokimastische Methode ist um so vor licher, je genauer sie den Gehalt des Probirgutes an dem gesu Bestandtheile angiebt, je einfacher die Operationen sind, durch we dieser Zweck erreicht wird, je mehr Proben sie gleichzeitig auszufü gestattet und je allgemeinerer Anwendung sie fähig ist in Rücks auf die verschiedenartigen Verbindungen, in welchen das gesuchte M vorkommen kann.

Vor noch nicht langer Zeit waren die sogenannten „trockenen ben", welche den Metallgehalt der Erze und Producte nach einem metallurgischen Schmelzbetriebe nachgeahmten Verfahren im Klein ermitteln suchten, in allen Probirlaboratorien die herrschenden. Sie statten vor allen anderen die grösste Zahl von Proben gleichzeitig zunehmen und in kürzester Frist zu beenden. Als weiterer Vo wurde denselben zugeschrieben, dass sie möglichst genau die Quantität des Metalles angeben, welche der Hüttenprocess im Gr auszubringen erlaubt. Je mehr aber das Metallausbringen im Gr

be gesteigert wurde durch verbesserte Ofenanlagen, günstige Verung früher unbeachteter Nebenproducte und Abfälle, desto mehr n der Bergmann ein Recht, an die Stelle des alten Probirverfahrens neues gesetzt zu sehen, welches den Werth seiner Producte der ren Verwerthung derselben entsprechend höher angiebt. So wurden . und nach die meisten der älteren Probirverfahren durch neuere uchungsmethoden auf nassem Wege ersetzt. Nur für Silber (und ist das alte Verfahren der Cupellation als das genaueste und tens auch bequemste noch in Anwendung geblieben, und an manchen auch das für Blei neben den verbesserten neueren Methoden.

n die folgende Darstellung sind die Proben auf trockenem Wege m kleinsten Theile aufgenommen. Ihre Ausführung ist auch für ker fast nur in besonders eingerichteten Laboratorien, nicht nach riften allein erlernbar. Die Werke von Kerl: Metallurgische rkunst, 2. Aufl., Leipzig 1882, Balling: Probirkunde, Braunschweig und Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohre, herausgegeben Professor Th. Richter, sind Specialwerke für diese Zweige der rkunst.

Entnahme der Durchschnittsprobe. Die ungleichartige Benheit, welche nicht nur jede angelieferte Erzart, sondern auch die nproducte und Legirungen in ihrer Masse zeigen, machen es nothg, dass die grösste Sorgfalt der Anfertigung einer guten Durchtsprobe zugewendet werde. Das Verfahren bei derselben ist durch riften geregelt und selbstverständlich je nach der Beschaffenheit prüfenden Materiales verschieden.

Von gepochten Erzen (Schlieche) wird von jedem auf die gebrachten Troge mittelst eines Löffels ein dem Augenmaasse gleiches Quantum entnommen, die verschiedenen Proben werden dem Kegel gemischt, dann ausgebreitet und denselben nach Länge, und Diagonale kleinere Mengen entnommen. Dieses Verfahren mit der verjüngten Masse so oft wiederholt, bis man eine zu den en hinreichende Menge erhalten hat, welche dann auf das feinste ert werden muss. Von armen Stufferzen wird beim Verwiegen stimmter Procentsatz zur Seite gestürzt, gepocht und davon die nach obigem Verfahren gezogen. Reichere Erze werden, wenn sie form geliefert werden, gepocht und die Probe, wie oben beschrieben, tellt. Kleinere Quantitäten reicher Erze stösst man im Mörser bt das Pulver. Scheidet sich dabei viel Gröbe ab (Glaserz, ge- Silber etc.), so bildet diese eine Post für sich, die eingeschmolzen sondert probirt wird. Von der Feine wird eine Kreuzprobe gen. Legirungen werden umgeschmolzen und an den daraus enen Barren unten und oben Aushiebe gemacht. Münzen und he Gekrätze schmilzt man im Graphittiegel und nimmt von der molzenen Masse eine Granalienprobe. In Barren geliefertes Blei

s, Verhalten beim Hämmern und Walzen einer Probe, Wider-
leich starker Stäbe beim Biegen und Zerreissen) beurtheilt. Doch
auch durch sorgfältige Analysen die Quantität der Beimengungen
Verbindungen, in welchen die Begleiter im Kupfer auftreten,
ellen gesucht.

ohstoff. (Kupfererz.) **I. Bestimmung des Kupfers.** a) *Pro-
uf trockenem Wege.* Die früher üblichen Kupferproben auf
em Wege bestanden aus derselben Reihe von Arbeiten, welche den
ewinnungsprocess im Grossen ausmachten. Deshalb hatte man
ei Probirverfahren, das deutsche und das englische, dem deutschen
n englischen Kupferhüttenprocesse nachgebildet. Jetzt sind die-
ur wenig mehr im Gebrauche, nachdem man besonders in Eng-
ge noch daran festgehalten hatte, als die Unrichtigkeit derselben
erkannt war. Der Grund, auf welchen man die Weigerung ein
Probirverfahren einzuführen stützte, dass nämlich die trockene
wenn auch nicht den genauen Kupfergehalt des anzukaufenden
so doch richtig diejenige Menge Kupfers angebe, welche bei der
ung ausgebracht werde, war nicht haltbar, weil diese Reihe von
en bei der Anwendung im Kleinen ein viel geringeres Ausbringen
nusste, als beim Grossbetriebe.
r unterlassen, diese veralteten Bestimmungsweisen hier ausführ-
zutheilen, verweisen vielmehr in dieser Beziehung auf Kerl's
nde 1882, S. 202 ff.

Proben auf nassem Wege. Aufschliessen der Probe-
nz. Oxydische Kupfererze lösen sich leicht in Salzsäure oder
säure, Rothkupfererz in Salpetersäure. Geschwefelte Kupfer-
d Kupfersteine werden zu feinstem Pulver zerrieben mit rauchen-
etersäure gelöst oder mit mässig verdünnter Salpetersäure oder
asser behandelt, bis der ausgeschiedene Schwefel rein erscheint.
allischen Begleiter des Kupfers im Probegute müssen über die
es Aufschliessungsmittels entscheiden. In den meisten Fällen
s folgende von Mohr angegebene Verfahren verwendbar sein:
äusserst feinen Pulvers werden in einer etwa 100 mm weiten,
rcellanschale mit etwas Schwefelsäure, Wasser und hinreichender
säure versetzt, das Schälchen wird mit einem Uhrglase bedeckt,
inde erwärmt und durch langsam gesteigerte Temperatur die
eit verdunstet. Man hebt dann das Uhrglas ab und verstärkt
e, so dass die Schwefelsäure abraucht. Besteht das Probegut
lischen Verbindungen, so giebt man nach dem Erkalten destillir-
ser hinzu, kocht auf und filtrirt durch ein kleines Filter. War
e geschwefelt, so hat sich reichlich Schwefel ausgeschieden, der
n Abrauchen der Säure durch fortgesetztes Erhitzen verbrannt
i dem erkalteten Rückstande wird eine frische Portion Salpeter-
id wenig Schwefelsäure gegeben, worauf von Neuem rothe

Bürette die Rhodanlösung zufliessen. Anfangs entsteht nur ein ser Niederschlag, welcher die Flüssigkeit wie Chlorsilber milchig t; bei weiterem Zusatz aber erzeugen die einfallenden Tropfen eine rothe Wolke, die beim Umschwenken rasch verschwindet. Gegen de der Fällung ballt sich das Rhodansilber zu Flocken zusammen und Flüssigkeit beginnt sich zu klären; sobald alles Silber gefällt ist, t sich der flockige Niederschlag rasch ab und die überstehende sigkeit erscheint vollkommen klar. Wenn die Neigung zum Klären lich wird, so setzt man die Rhodanlösung nur noch tropfenweise u, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit einen achen lichtbräunlichen Farbenton angenommen hat. Bei Einhaltung angegebenen Verhältnisse werden die 50 ccm Silberlösung etwas er als 50 ccm Rhodanlösung verbraucht haben. Man berechnet n die noch vorzunehmende Verdünnung. Gesetzt, man habe 48,5 ccm anlösung verbraucht, so müssen auf je 485 ccm Lösung 15 ccm er oder auf 10 Liter $\frac{10000 - 48{,}5}{485} \times 15 = 307{,}7$ ccm Wasser efüllt werden. — 1 ccm dieser Lösung entspricht sodann 0,01079 g oder 0,00633 g Kupfer.

Zur Bestimmung des Kupfers kocht man das nach Mohr's oben riebenem Verfahren aufgeschlossene Kupfererz mit Wasser auf und t in eine Maassflasche von 300 ccm Inhalt. Der unlösliche Rück- wird mit heissem Wasser ausgewaschen; dabei hat man zu be- n, dass das Volumen der Flüssigkeit nicht unnöthig gross werde. erhitzt nun die Lösung zum Kochen, versetzt mit soviel Schweflig- , dass sie stark danach riecht und giebt von der Rhodanlösung zur Fällung sämmtlichen Kupfers mehr als hinreichende Menge . Wenn die Lösung ausser Kupfer nur farblose Metallsalze enthält, auf Rhodanammonium keine Einwirkung äussern, so entsteht bei der Rhodanlösung an der Einfallstelle eine dunkel schmutzig grüne ng, hervorgerufen durch Kupferrhodanid. Dieselbe verschwindet Umschütteln sofort, während sich weisses Rhodanür ausscheidet. alles Kupfer in Rhodanür übergegangen ist, folgt bei weiterem von Rhodanlösung keine Farbenveränderung mehr. Man lässt odanlösung aus einer Bürette in die mit Schwefligsäure versetzte Kupferlösung einfliessen, bis ein neuer Zusatz von Rhodanlösung Farbenänderung mehr hervorruft, giebt dann noch 3 bis 4 ccm , um eines Ueberschusses an Rhodanlösung sicher zu sein, und die Gesammtmenge der zugesetzten Rhodanlösung. Weiss man hr, wie viel Kupfer die Lösung enthält, so misst man die nlösung ($^1/_5$ bis $^1/_4$ mehr als zur Ausfällung nöthig) mit einer pette ab und lässt sie auf einmal in die Kupferlösung einfliessen. dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. 100 ccm des Filtrates setzt man 10 ccm Eisenlösung nebst etwas

ahren verlangt, dass die Kupferlösung von Schwermetallen, nament- von Eisen frei sei. Durch die oben beschriebene Methode des schliessens der Kupfererze werden Blei und Antimon beseitigt. Die nung des Kupfers von Eisen durch Uebersättigung der Lösung mit aoniak giebt ungenaue Resultate. Man gelangt sicherer zum Ziele, n man die nach Mohr erhaltene Lösung des Kupfererzes in eine e Platinschale, oder nach Dr. Steinbeck in ein Becherglas filtrirt, relchem ein Streifen Platinblech sich befindet. Man erwärmt die ng gelinde, säuert mit etwas Salzsäure an und stellt reines Zink in en Stäbchen ein. Das Kupfer schlägt sich mit rosenrother Farbe dem Platin und Zink theils fest haftend, theils in schwammigen en nieder. Um festzustellen, ob die Ausfällung vollendet ist, giesst in eine Porcellanschale etwas Schwefelwasserstoffwasser, versetzt mit äure und nimmt dann mit einem Glasstabe einen Tropfen der über Kupferniederschlage stehenden Flüssigkeit in die Schwefelwasser-lösung herüber. Nur dann, wenn keine Spur von brauner Färbung r auftritt, unterbricht man die Einwirkung des Zinks, nimmt den össten Theil desselben mit einer Pincette heraus, fasst dasselbe zwi- n Daumen und Zeigefinger der linken Hand und dreht es damit um, end man das anhaftende Kupfer mit der Spritzflasche abspritzt. Lösung über dem ausgefällten Kupfer wird sorgfältig in eine ellanschale abgegossen, der Kupferniederschlag erst mit heissem illirten Wasser, dem etwas Salzsäure beigemengt ist, dann mit llirtem Wasser allein in rascher Folge ausgewaschen, etwa abgespülte e Kupfertheilchen werden nach Abgiessen der Waschflüssigkeit aus Porcellanschale zur Hauptmenge des Kupfers zurückgegeben. — Lösung des gefällten Kupfers verwendet Steinbeck eine Salpeter-e, welche aus gleichen Volumen Säure vom specif. Gew. 1,2 und ser gemischt ist. Auf je 0,15 bis 0,3 g Kupfer werden 8 ccm der e genommen. Die Lösung wird unmittelbar vor dem Titriren mit m Ammoniak vom specif. Gew. 0,976 (für je 8 ccm zur Lösung an-ndeter Salpetersäure) und dann in einem Becherglase, besser in r Porcellanschale, mit Cyankaliumlösung versetzt, bis die blaue e in Hellviolett übergegangen ist, welches nach 1 bis 2 Minuten alls verschwindet.

Zur Titerstellung des Cyankaliums dient eine Kupferlösung, welche h Auflösen von 5 g Kupfer in 150 ccm Salpetersäure vom specif. t 1,2 und Verdünnen bis zu 1 Liter hergestellt ist. 30 ccm dieser ng, enthaltend 0,15 g Kupfer, werden mit 10 ccm Ammoniak von der gebenen Stärke versetzt und die Cyankaliumlösung aus der Bürette ugefügt. Man stellt die Cyankaliumlösung zweckmässig so, dass 1 ccm lben 1 ccm der Kupferlösung entfärbt und somit 0,005 g Kupfer igt. Der Titer der Cyankaliumlösung muss wöchentlich geprüft werden. Die Einwage ist nach dem ungefähren Kupfergehalte des Probir- zu bemessen. Beträgt die ausgeschiedene Kupfermenge mehr als

wachem Gelb verblasst ist, lässt man das Zinnchlorür nur noch ıweise einfallen, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. at man zur Auflösung des Probegutes Salpetersäure angewendet, dieselbe vor dem Titriren durch Eindampfen mit Schwefelsäure reiben. Erze oder Steine werden nach dem Verfahren von Mohr ıung übergeführt. Man bringt dieselbe im Mischcylinder mit : auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt demselben 10 oder , welche ungefähr 0,05 bis 0,1 g Kupfer enthalten sollen, ver-nit 25 bis 50 ccm reiner Salzsäure und titrirt. Es ist zur Er-ıg scharfer Resultate nothwendig, dass die Probeflüssigkeit während trirens auf der Siedetemperatur erhalten wird, damit die Koch- mit Salzsäuredämpfen erfüllt bleibt und Oxydation durch die ıageschlossen wird. Ist ausser Kupfer auch Eisen in der Lösung den, so wird dieses ebenfalls reducirt. Man fällt dann in einem n Theil der Lösung das Kupfer durch Kochen mit Zink, oxydirt ›filtrirte Lösung, welche alles Eisen als Oxydul enthält, mit leonlösung oder Kaliumchlorat zu Eisenoxyd, dampft zu einem ı Volumen ein, wobei alles Chlor verjagt wird, vermischt mit dem hen Volumen Salzsäure und titrirt die kochende Lösung mit Zinn-•. Bei dem angewendeten Ueberschuss an Salzsäure ist der Farben-l auch für die Bestimmung des Eisens ein höchst empfindlicher tor. Zieht man von der zuerst verbrauchten Anzahl Cubikcenti-Zinnchlorürlösung die zur Bestimmung des Eisens verbrauchten erhält man die zur Reduction des Kupfers erforderlich gewesene . Letztere, welche 0,100 g Kupfer anzeigt, dient zur Reduction 0885 g Eisen.

ɪt neben Kupfer noch Antimonsäure in Lösung, so wird dieselbe :m Kupfer zu Antimonoxyd reducirt. Um den Kupfergehalt der ʒ zu erfahren, lässt man nach beendeter Reduction die entfärbte ʒkeit in einer flachen Porcellanschale über Nacht an der Luft . Das Kupferchlorür oxydirt sich vollständig zu Chlorid, während ıtimonoxyd unverändert bleibt. Titrirt man die an der Luft gelb-gewordene Flüssigkeit wieder mit Zinnchlorür, so erfährt man den Gehalt an Kupfer oder an Kupfer und Eisen, wenn letzteres ;en ist.

2) *Colorimetrische Proben.* Auf die Voraussetzung, dass die intensität gleich starker Schichten einer gefärbten Lösung pro-tonal dem Gehalte an färbender Substanz in der Volumeinheit sei, ,det sich das colorimetrische Probeverfahren. Beim Kupfer benutzt die tiefblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks zur colorimetrischen mmung. Das Verfahren findet nur auf kupferarme Substanzen ndung, obwohl es in den Modificationen, welche es durch Jacquelin [1]),

[1]) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 46, 174.

v. Hubert[1]) und Müller[2]) erfahren hat, auch für kupferreichere [illegible] schicke zufriedenstellende Resultate zu geben vermag. Von den Ku[illegible] salzen giebt das Nitrat die intensivste Färbung. Oftmals nimmt [illegible] blaue Farbe des Kupferoxydammoniaks einen grünlichblauen Stich [illegible] Derselbe soll mit dem Ammoniaküberschusse zunehmen. Da Ni[illegible] Kobalt und Eisenarsenat mit Ammoniak farbige Lösungen geben [illegible] muss das Kupfer, bei Anwesenheit dieser Metalle durch Schwefelwa[illegible] stoff gefällt und die Lösung des Schwefelkupfers zur Probe verw[illegible] werden. Grössere Mengen Blei werden mit Schwefelsäure abgeschi[illegible] Bituminöse Schiefer sind vor der Extraction des Kupfers zu bre[illegible] auch soll Schwefelkupfer nicht auf dem Filter mit Salpetersäure [illegible] werden, da organische Substanzen die Färbung beeinflussen.

Heine's colorimetrische Probe für kupferarme Substa[illegible] (Kupferschlacken, Kupferschiefer, Blei, Bleigätte, Eisen, Eisensteine u. [illegible] verlangt eine Anzahl Musterflüssigkeiten zum Vergleiche. Man [illegible] dieselben her, indem man 0,025 g 0,02, 0,015, 0,010 und 0,005 g [illegible] Kupfer in wenig Salpetersäure löst, mit Ammoniak übersättigt — [illegible] misst für jede Flüssigkeit die gleiche Menge Ammoniaklösung a[illegible] und mit Wasser auf 120 ccm verdünnt. Die Lösungen werden in pa[illegible] wandige Probegläser von rechteckigem Querschnitte und genau gle[illegible] Form eingefüllt und dicht verschlossen; auf jedes Glas wird der G[illegible] der Lösung bezeichnet. Die zu prüfende Substanz (5 g) löst ma[illegible] Salpetersäure oder Königswasser, oder schliesst sie zuvor auf (Ku[illegible] schlacken), trennt wenn nöthig das Kupfer von den Begleitern, w[illegible] störend wirken könnten, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, [illegible] das Volumen derselben und bringt sie in ein Probeglas derselben [illegible] wie sie für die Musterflüssigkeiten dienen. Beim Vergleiche hält [illegible] die Gläser dicht neben einander und sieht durch die schmale Seite g[illegible] eine weisse Fläche. Beträgt die Lösung des Probirgutes 100 ccm [illegible] erweist sich die Farbenintensität derselben gleich mit derjenigen [illegible] Musterlösung, welche 0,02 g Kupfer in 120 ccm enthält, so hat [illegible]

$\frac{0,02 \ldots}{\ldots}$ = 0,017 g Cu = 0,34 Proc. bei 5 g Einwage. — War [illegible]

[illegible] [illegible]obeflüssigkeit intensiver, als die der reichsten Musterflü[illegible] [illegible]dünnt man im graduirten Cylinder bis die Farbeninten[illegible] [illegible] Musterflüssigkeiten übereinstimmt und berechnet aus [illegible] [illegible], wie gezeigt, den Kupfergehalt der Probe.

[illegible]lytische Bestimmungsweisen. α) Modific[illegible] [illegible]pferprobe nach B. Kerl. Bei dieser P[illegible] [illegible] aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung d[illegible]

[illegible] Hüttenm. Zeitung 1849, S. 677 und 1851, S. 804.
[illegible]plimentärcolorimeter, Chemnitz 1854; Erdmann's Jou[illegible] [illegible] 174.

alliscbes Eisen oder Zink als Metall ausgefällt. Die Probe ist am chsten und giebt die genauesten Resultate, wenn neben dem Kupfer e oder nur geringe Mengen anderer Metalle in Lösung vorhanden . Weil durch Eisen auch die übrigen durch Schwefelwasserstoff aus r Lösung fällbaren Metalle, durch Zink ausserdem Nickel und Ko- reducirt werden, so müssen dieselben entweder vor der Fällung aus Lösung oder später aus dem Niederschlage entfernt werden.

Man verwendet zur Probe 2 bis 5 g des fein geriebenen Probe- iales, löst dasselbe in Königswasser, versetzt mit einem kleinen schuss reiner Schwefelsäure, dampft auf dem Sandbade ein, bis pfe von Schwefelsäure entweichen, und lässt erkalten. Dann wird alzmasse mit heissem Wasser aufgenommen und, wenn nöthig unter z von einigen Tropfen Schwefelsäure, zum Sieden gebracht. Nachdem Lösung in eine conische (Erlenmayer'sche) Flasche filtrirt ist, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen einem blanken Eisenbleche keinen rothen Flecken mehr erzeugt. iese Lösung, welche mässig verdünnt und mässig sauer sein werden einige 3 mm starke Stifte von Eisendraht gebracht; die he wird mit einem Trichter bedeckt und gelinde erwärmt, bis die ickelung von Wasserstoff lebhaft wird. So erhält man einen mmartigen, am Eisen nur lose haftenden Niederschlag von Kupfer. e Lösung farblos geworden, so überzeugt man sich von der voll- igen Ausfällung des Kupfers entweder durch Eintauchen eines en spitzen Eisendrahtes oder durch Prüfen eines herausgenomme- Tropfens mit Schwefelwasserstoff. Die kupferfreie Lösung wird in rosses Becherglas abgegossen, der Rückstand in der Flasche erst altem, dann mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen, die he zuletzt mit kaltem Wasser gefüllt, mit einer Porcellanschale kt, umgekippt und nachdem alles Kupfer sich abgesetzt, bei etwas gter Schale rasch seitwärts abgezogen. Die Eisendrähte werden Abreiben zwischen den Fingern vom anhaftenden Kupfer befreit, Vasser der Schale abgespült und beseitigt. Dann decantirt man die igkeit vorsichtig vom Kupfer, wobei auch ein Theil des aus dem stammenden Kohlenstoffes entfernt wird, übergiesst dasselbe mit absolutem Alkohol, trocknet bei gelinder Wärme, um Oxydation upfers zu vermeiden, und führt es in einen zur Wägung geeigne- Tiegel oder eine Schale über. Nach der Wägung wird nochmals cknet, bis das Gewicht constant bleibt. Das Kupfer muss von Farbe und frei von Eisenoxyd sein. Ist dasselbe durch Oxydation chlich schwarz geworden, so glüht man es auf dem Röstscherben in einem flachen Platinschälchen in der Muffel und wägt es als roxyd (= 79,828 Proc. Cu). Will man das gefällte Kupfer stets Oxyd auswägen, so bringt man es nach dem Auswaschen durch ntation auf ein Filter und verascht das Filter mit seinem Inhalte. erzielt dadurch die Verbrennung etwa noch rückständigen aus dem

Eisen stammenden Kohlenstoffes und die Verjagung von Quecksilber (aus Fahlerzen). Wenn aus den Waschwassern noch feine Kupfertheilchen sich zu Boden setzen, so werden dieselben auf ein Filter gebracht, geröstet und als Kupferoxyd gewogen. Da das Gewicht des gefällten Kupfers durch ausgeschiedenes basisches Eisensalz vergrössert ist, wird das stark geglühte Kupferoxyd in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, das niedergeschlagene Eisenoxyd auf einem aschenarmen Filter gesammelt, geglüht und das Gewicht desselben von dem des unreinen Kupferoxydes abgezogen. — Enthält das zu probirende Material noch andere durch Eisen fällbare Metalle, aber kein Arsen, so wird man zur Entfernung der Begleiter das oben beschriebene Verfahren von Mohr (S. 485) anwenden. Etwa vorhandenes Silber wird vor dem Abdampfen mit Schwefelsäure durch einige Tropfen Salzsäure niedergeschlagen. Ist Arsen vorhanden, so wird die Lösung des Probegutes in Königswasser mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann mit Schwefelnatrium digerirt. Das Gemenge der Schwefelmetalle wird mit starker Salpetersäure gelöst, Silber durch Salzsäure ausgeschieden, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure eingedampft, bis Dämpfe derselben entweichen, mit Wasser aufgenommen und wie beschrieben mit Eisen gefällt.

β) Fällung durch Zink. Statt Eisens kann zur Fällung des Kupfers auch Zink als Blech oder in Stangenform benutzt werden. Das abgeschiedene Kupfer wird mit einigen Tropfen Salzsäure behandelt, um das Zink völlig zu entfernen, und dann mit heissem Wasser rasch ausgewaschen. Im Uebrigen wird wie bei der Fällung mit Eisen verfahren. Auch Mohr bedient sich zur Abscheidung des Kupfers des Zinks in Stangenform, nimmt aber die Operation in einem gewogenen Platinschälchen vor. Dabei legt sich das Kupfer zum grossen Theile an das Platin an; der am Zink haftende Theil wird abgespritzt und zwischen den Fingern abgerieben. Wenn die Säure durch das Zink nahezu gesättigt worden ist, so kann durch den vom Zink zum Platin, beziehungsweise Kupfer gehenden Strom sich Zink auf das Kupfer niederschlagen. Man giesst die Lösung von Zink und Eisenoxydul sorgfältig vom Kupfer ab und giebt sofort heisses destillirtes Wasser und etwas Salzsäure in die Schale. Das Zink löst sich auf und das Kupfer nimmt die rosenrothe Farbe des galvanisch gefällten an. Sowie dies eingetreten ist, beginnt man mit dem bereit gehaltenen heissen Wasser auszuwaschen, wobei zu beachten ist, dass das metallische Kupfer nicht in Berührung mit Luft kommen darf, so lange die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Beim Abgiessen mitgerissene Kupfertheilchen lässt man absitzen und bringt sie wieder in die Platinschale zurück. Ist das Waschwasser neutral geworden, so wird es möglichst vollständig abgegossen und die Platinschale auf ein bereits kochendes Wasserbad gesetzt. Erscheint der Schaleninhalt trocken, so wird die Schale gewogen und dann wieder auf das Wasserbad zurückgesetzt, bis constantes Gewicht eingetreten ist. Eine Correction des nach diesem Verfahren gefundenen Gewichtes hat nicht einzutreten.

Enthält die Probe Arsen, so ist sie mit Soda und Salpeter zu ...zen, mit heissem Wasser auszulaugen und der Rückstand mit ... zu lösen; oder man digerirt die mit Königswasser erhaltene ...chst neutralisirte Lösung mit Schwefelnatrium und kocht zuletzt. ...heisse Lösung wird filtrirt, die unlöslichen Sulfide werden mit kaltem ...ser, welchem etwas Schwefelnatrium zugesetzt ist, gewaschen. Das ...efelkupfer und die beigemengten Sulfide werden in Königswasser ..., worauf man die Lösung wie eine arsenfreie Probe behandelt.

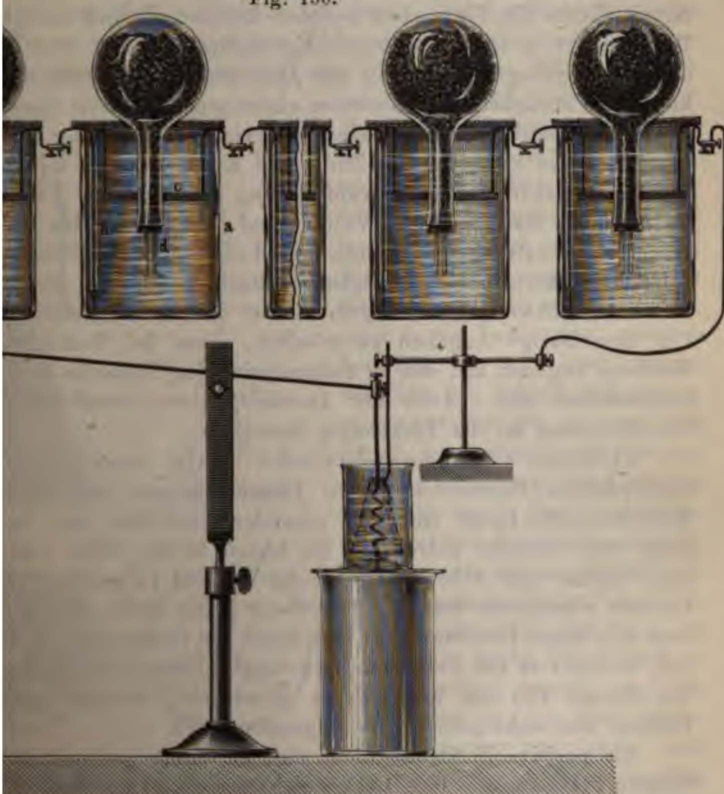
γ) Bestimmung des Kupfers als Sulfür. Diese Methode ist ...der genauesten zur Ermittelung des Kupfergehaltes und daher zur ...le anwendbar. Hat man nach einem der beschriebenen Verfahren ...von Arsen und Antimon freie Lösung des Kupfers erhalten, so ...t man dieselbe, im Falle sie Blei enthält, mit Schwefelsäure ein bis ...lligen Verjagung der Salz- oder Salpetersäure, verdünnt nach dem ...en mit Wasser, erhitzt auf etwa 80° C. und leitet längere Zeit, ...stens eine Stunde Schwefelwasserstoff hindurch. Das Kupfer fällt ...sem Falle als ein dichteres Oxysulfid, welches an der Luft und auf ...Filter sich nicht so leicht oxydirt. Man filtrirt rasch, wäscht mit ...er, dem etwas Schwefelwasserstofflösung zugesetzt ist, trocknet den ...rschlag, nimmt denselben vom Filter, verbrennt dieses in einem ...sirten (Rose'schen) Porcellantiegel, giebt das Schwefelkupfer zur ...rasche in den Tiegel, bedeckt mit einer geringen Menge Schwefel... ...n und erhitzt den Tiegel, während man einen langsamen Strom ...rstoff oder Leuchtgas mittelst einer durch den Deckel gehenden ...llanröhre einleitet. Sobald der Schwefel verflüchtigt ist, lässt man ...strome erkalten und wägt das Halbschwefelkupfer (Cu_2S) mit dem ...l. Bei diesem Verfahren wird auch dem Kupfersulfide beigemengtes ...efelquecksilber und Schwefelarsen durch Verflüchtigung vollkommen ...nt und es ist darum nicht nöthig, das Arsen durch besondere Ope...en vorher vom Kupfer zu trennen, wenn es nicht zugleich von ...on und Zinn begleitet ist.

Statt das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas zu fällen, kann man ...be bequemer durch Natriumthiosulfat in Kupfersulfid verwandeln. ...er kochenden schwefelsauren Lösung lässt man aus einer Bürette Lösung von Thiosulfat fliessen; die beendigte Ausfällung des Schwefel...rs wird durch das Auftreten einer milchigen Trübung, die von aus...iedenem Schwefel herrührt, angezeigt. Man erhält die Flüssigkeit ...den, bis der Niederschlag sich zusammenballt, wobei man nicht ...r Acht lassen darf, dass die Flüssigkeit zum Stossen neigt. Man ...t heiss, wäscht rasch mit heissem Wasser aus und glüht den ...rschlag wie oben beschrieben.

Auch die Fällung des Kupfers als Rhodanür, welche dem Volhard'... volumetrischen Verfahren zu Grunde liegt, kann mit Vortheil zur ...chtsanalytischen Bestimmung benutzt werden, da ausser Silber und ...ksilber kein Metall die Genauigkeit der Probe beeinträchtigt. Die

st darin etwa 350 g Bittersalz, bringt die Kupferscheibe und eibe hinein, bedeckt die Gläser mit einer Holzscheibe, welche te eine Oeffnung besitzt und steckt durch diese und das Loch heibe den Hals eines mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser Kolbens. Letzterer ist mit einem gut passenden Korke ver- durch welchen zwei Glasröhren gehen. Aus der einen der- sst concentrirte Kupfervitriollösung aus, während durch die

Fig. 150.



us'sche Batterie und Aufstellung des Apparates für die Elektrolyse.

specifisch leichtere Lösung von Magnesiumsulfat eintritt. Die röhren münden etwa 7 cm über der Kupferplatte; der Abstand platte und Zinkplatte beträgt etwa 12 bis 15 cm.

kann den mit Kupfervitriol gefüllten Kolben auch entbehren. Falle wirft man, wenn die Gläser mit Bittersalzlösung gefüllt lemente verbunden sind, durch die Oeffnung der Zinkscheibe iolkrystalle auf die unten befindliche Kupferscheibe und schliesst 10 Minuten den Strom. Nach etwa zwei Tagen bringt man

neue Kupfervitriolstücke auf den Boden des Gefässes und tr[illegible]
Sorge, dass während des Gebrauches der Batterie stets fester V[illegible]
den Gläsern sich befinde. Die Stromstärke einer neu angesetzten [illegible]
ist am ersten Tage gering, erreicht aber bereits am dritten Tage [illegible]
Elektrolyse des Kupfers erforderliche Stärke. Man hält den S[illegible]
schlossen, auch wenn die Batterie nicht im Gebrauche ist, um [illegible]
hindern, dass die Kupferlösung durch Diffusion bis an die Zi[illegible]
steige. Nach zwei Monaten zieht man mit einem kleinen H[illegible]
untere Hälfte der Flüssigkeit aus den Bechern ab und ersetzt s[illegible]
Regenwasser, welches man vorsichtig einfliessen lässt. Das Ku[illegible]
aus der abgezogenen Lösung mit Zinkabfällen ausgefällt und [illegible]
kupferte Flüssigkeit zum Ansetzen einer neuen Batterie verwen[illegible]

Die Stromstärke einer solchen Batterie wächst mit der Vermi[illegible]
des Abstandes zwischen der Zink- und Kupferscheibe, mit der [illegible]
tration der sich bildenden Kupferlösung und mit der Temper[illegible]
umgebenden Raumes. Im Winter sind diese Batterien in [illegible]
Räumen aufzustellen. Gewöhnlich wird die Stärke des Stromes [illegible]
Anzahl Cubikcentimeter Knallgas beurtheilt, welche der Strom i[illegible]
meter aus schwefelsäurehaltigem Wasser in einer Zeiteinheit [illegible]
Um zuverlässige Angaben zu erhalten, muss das Voltameter [illegible]
Messung zugleich mit der zu elektrolysirenden Probe in den S[illegible]
eingeschaltet sein. Auch der Ausschlag einer Sinusbussole [illegible]
Strommessung bei der Elektrolyse benutzt.

Clamond's thermoelektrische Säule besteht aus [illegible]
angeordneten thermoelektrischen Elementen aus Zink und [illegible]
Mehrere solche Ringe sind über einander geschichtet und durc[illegible]
ringe von einander getrennt. Sie lassen in der Mitte einen [illegible]
frei, welcher mit Asbest ausgekleidet ist und in welchem si[illegible]
Löchern versehenes Rohr aus feuerfester Masse befindet. In di[illegible]
tritt von unten Leuchtgas ein und durch die Oeffnungen in den [illegible]
aus, woselbst [illegible] Verbrennung gelangt. Eine solche Säule v[illegible]
der Stunde [illegible] Knallgas zu entwickeln, dreimal mehr [illegible]
Batterie [illegible]en Meidingerelementen.

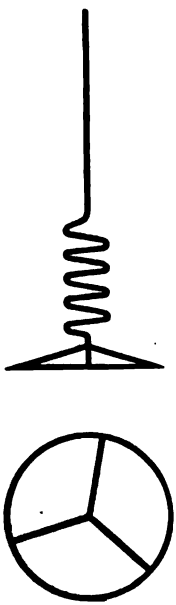
[illegible]trode dient eine an einem geeigneten St[illegible]
[illegible] (Fig. 151), welche mit dem Kupferpole der [illegible]
[illegible] Elektrode gebraucht man einen Pl[illegible]
[illegible] die Platinspirale stülpt, so dass e[illegible]
[illegible]ntrisch umgiebt. Der Kegel w[illegible]
[illegible] geringe Kupfermengen aus einem [illegible]
[illegible]den, so bedient man sich statt d[illegible]
[illegible] bis 8 g Gewicht und einer ent[illegible]
[illegible] eine Platinschale kann als nega[illegible]
[illegible] als positiver Pol eine Platinscheibe, [illegible]
[illegible]tindraht befestigt ist, oder eine Pla[illegible]
[illegible] für die Platinschale dient ein Dr[illegible]

.atindraht, an dessen einem Drahtende die Klemmschraube t.

ührung der Probe. 2 g des zu untersuchenden Kupfer- · des Kupferhüttenproductes) werden fein gepulvert in einer ɔrmigen Porcellanschale mit 40 ccm Königswasser und 4 ccm ure, welche mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, ırmen gelöst. Die Lösung wird eingedampft, die Säure ver- ıusgeschiedene Schwefel verbrannt, und im Allgemeinen nach ırift von Mohr (S. 485) verfahren. Die trockene Salzmasse Vasser aufgenommen und vorhandenes Silber durch sehr ver- lzsäure (1 ccm derselben soll 0,001 g Silber fällen) aus der

151. Fig. 152.





Lösung entfernt. Ist der Silbergehalt des Probegutes bekannt, so lässt sich die zur Fällung nöthige Menge Salzsäure berechnen; ein Ueberschuss derselben ist aber ängstlich zu vermeiden. Die Lösung der neutralen Sulfate filtrirt man nach erfolgter Klärung in ein Becherglas, welches bei 200 ccm mit einer Marke versehen ist, wäscht vollständig aus, versetzt die Lösung mit 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und bringt das Volumen auf 200 ccm. Das Becherglas wird auf eine Glasschale gestellt, welche einem grossen Becherglase von wenigstens 2 Liter Inhalt als Deckel dient und eine etwa 10 bis 12 mm weite Durchbohrung besitzt. Man bringt nun die Elektroden in die gut umgerührte Lösung und giebt dem l eine solche Stellung, dass die Entfernung zwischen ihm Fusse der Spirale bei eisenreichen Lösungen 5 mm, bei ıen höchstens 10 mm beträgt. Zur Elektrolyse kupferreicher t eine Batterie von Meidingerelementen, welche in der Knallgas entwickelt, bei grösserem Eisengehalte soll der s 200 ccm Knallgas liefern. Ist die Lösung farblos das Kupfer als glänzender fester Ueberzug auf der ert, was bei einem Kupfergehalt von 1 g in etwa hehen ist, so prüft man, ob die Fällung eine vollem man aus der Spritzflasche etwas Wasser auffüllt und eine halbe Stunde wirken lässt. Zeigt die vorher von

Methode von Clark. Der gesammte Schwefel der Pyrite Schwefelsäure verwandelt, wenn dieselben mit einer Mischung nem Natronhydrat und gebrannter Magnesia unter Luftzutritt werden. Reines festes Natronhydrat wird in einem Porcellanmit dem doppelten Gewichte frisch gebrannter Magnesia zu Pulver verrieben, welches sich in geschlossenem Gefässe lange hren lässt. Das fein gepulverte Schwefelerz wird in einem egel abgewogen, mit dem vierfachen Gewichte der Natronmagnesiag mit Hülfe eines Glasstabes innig gemengt und in der Muffel tel Stunden lang einer schwachen Rothgluth ausgesetzt. Die g schmilzt nicht, sondern verringert nur das Volumen. Nach kühlen wird in Wasser gelöst, wobei der Tiegelinhalt zu Pulver In die Lösung wird, zur Fällung von etwa vorhandenem Blei, lioxyd eingeleitet; dann kocht man auf und filtrirt. Der un-Rückstand wird dreimal mit Wasser und je 0,5 g Natriumcarbonat cht, dann auf das Filter gegeben und mit heissem Wasser ge-. Die Lösung giebt nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit chlorid reines Baryumsulfat. Der Vorsicht wegen wird auch der n Filter verbliebene Rückstand in Salzsäure gelöst und mit chlorid geprüft.

i dem Verfahren der trockenen Aufschliessung wird der ge-Schwefel des Minerals bestimmt, auch der an Blei, Baryum und gebundene. Der Schwefel des Bleiglanzes, Schwerspathes und ist aber ohne Werth, wenn die Kiese zur Darstellung von lsäure Verwendung finden sollen. Zur Werthbestimmung der s. w. in Bezug auf die Schwefelsäurefabrikation ist das folgende nge angegebene Verfahren der Aufschliessung auf nassem Wege eckdienlich.

Verfahren von Lunge. Etwa 0,5 g des auf das Feinste rten Minerals werden in einem geräumigen Becherglase mit n. Königswasser (aus 1 Thl. rauchender Salzsäure und 3 bis Salpetersäure vom specif. Gew. 1,36 bis 1,40) übergossen, und s mit einer Uhrschale bedeckt. Tritt die Reaction nicht sofort ein, erstützt man sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade, entfernt s Glas sofort von demselben, sobald eine lebhafte Entwickelung t. Sowie die Reaction ermattet, stellt man das Glas wieder auf asserbad; in etwa 10 Minuten ist die Lösung vollendet. Wird d derselben Schwefel abgeschieden, so muss man das Aufschliessen er neuen Substanzmenge beginnen. Die Lösung wird mit überiger Salzsäure eingedampft, und dies nöthigenfalls wiederholt, bis lpetersäure zerstört ist. Die freie Salzsäure wird möglichst vollg weggedampft, der Rückstand mit 3 bis 4 Tropfen Salzsäure er-, mit 100 ccm Wasser gelöst, filtrirt und die zum Sieden erhitzte g mit einem geringen Ueberschuss einer kochenden Baryumchlorid-von bekanntem Gehalte gefällt. Die durch Absitzen geklärte

bisweilen der Fall), so beschleunigt man den Durch-
ors und unterstützt den Angriff desselben durch gelindes
relches man allmälig, aber nicht bis zum Glühen, steigert.
nden leichtflüchtigen Chloride treibt man mittelst einer
leinen Antheilen möglichst vollständig in die Vorlage, um
dass Verstopfung der Röhre eintritt. In der Regel bleiben
loride des Silbers, Bleies, Kupfers und Zinks; von letzterem
enchlorid gehen nur dann kleine Antheile in die Vorlage
zu starke Hitze gegeben worden ist. Wann keine neuen
in der Kugel aufsteigen und die flüchtigen Chloride bis
der Vorlage getrieben worden sind, sperrt man den
, sprengt das Rohr mittelst einer scharfen Feile etwa bei 0
liesst sofort die entstandene Oeffnung des unteren Theiles
it einem bereit gehaltenen gut schliessenden Kork. Die
Vorlagen lässt man etwa 24 Stunden stehen, öffnet dann
Kork und spült, wenn noch Chloride in dem Rohre sich
, dieselben durch etwas verdünnte Salzsäure in das Gefäss.
chung der überdestillirten Antheile. In den Vor-
sich der gesammte Schwefel als Schwefelsäure, ferner die
Arsen, Antimon, ein Theil des Eisens und bisweilen des
giesst den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas und er-
e, bis sämmtliches Chlor ausgetrieben ist. Sollte etwas
ler Lösung ausgeschieden und nicht oxydirt worden sein,
n denselben auf ein gewogenes Filter. Die klare Lösung
t Baryumchlorid in geringem Ueberschusse, wäscht das
mit heissem Wasser und reinigt es nach dem Glühen mit
503). Aus dem Filtrate fällt man den Baryt mit ver-
efelsäure und filtrirt. Die Flüssigkeit, welche nur wenig
nthalten wird, wenn man nach Vorschrift operirt hat, er-
uf 70° und leitet einen anhaltenden Strom Schwefelwasser-
. Ist nur Antimon vorhanden, so darf man während des
nälig bis zum Sieden erhitzen, um den Niederschlag dichter
Das gefällte Schwefelantimon filtrirt man, wenn die Menge
ht sehr gering ist, schnell auf ein gewogenes Filter, und
Wasser aus, dem nur einige Tropfen Schwefelwasserstoff-
etzt sind. Das Filtrat enthält Eisen und möglicherweise
man vereinigt es später mit der entsprechenden Lösung
htigen Chloride. — Das Filter mit dem Niederschlage von
l wird bei 100° getrocknet und gewogen. Um daraus die
ile von Feuchtigkeit und Schwefel zu entfernen, wägt man
n Theil des Filterinhaltes in einem Porcellanschiffchen ab,
lbe in eine passende etwa 2 dm lange Glasröhre und erhitzt
ner Lampe, welche man unter derselben hin und her bewegt,
langsamer Strom trockenen Kohlendioxyds durch die Röhre
Der Schwefel, welcher dem Antimonsulfür beigemengt

pfersteine.

es Schiffchen
Erhitzen neue S
trome erkalten
s aliquoten T
s Antimons ei
n Fresenius
gt man aus
Glasröhrchen,
engt und v
s 4 mm weit
fropfen von
um feine T
erecht in ei
iner Saugv
best und R
Stopfen ei
hterchen d
er gelinde
Lage wird
gelindem E

Aus der salpetersauren Lösung fällt man das Blei mit Schwefelwasser
und aus dem Filtrat vom Bleisulfid den Kalk mit Ammoncarbonat.

Durch das Filtrat vom Bleisulfat leitet man Schwefelwasserstoff
bestimmt das gefällte Kupfer als Sulfür oder elektrolytisch. Die
Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt
mit Schwefelammonium, welches frei von Ammoncarbonat sein m
gefällt. Wenn der Niederschlag im verkorkten Kolben sich abge
hat, wird rasch und bei möglichst abgehaltener Luft filtrirt und
Wasser, dem etwas Schwefelammonium zugegeben ist, ausgewa
Die Schwefelmetalle werden vom Filter herab in ein Becherglas ge
mit Salzsäure gelöst und zur Oxydation des Eisens, sowie zur L
von Schwefelnickel und Schwefelkobalt mit Salpetersäure erhitzt.
der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Lösung fällt man
und Thonerde gemeinschaftlich durch Natriumacetat nach S. 515,
die geglühten und gewogenen Oxyde in starker Salzsäure (ein unlösl
Rückstand wird aus Kieselerde bestehen) und bestimmt das Eisen
durch Titration mit Zinnchlorür. — Aus der vom Eisenoxyd und
Thonerde abfiltrirten Lösung wird das Zink nach S. 516 gefällt.

Spurschlacken und Concentrationsschlacken pflegen N
und Kobalt in bestimmbaren Mengen zu enthalten. Man fällt die
gemeinschaftlich mit Mangan aus dem Filtrate vom Zinknieder
mit Ammoniak und Schwefelammonium, fügt sehr verdünnte Sal
hinzu, bis die Lösung schwach sauer ist, und leitet Schwefelwas
hindurch. Mangan geht in Lösung, und wird aus derselben
Schwefelammonium gefällt. Sollte die Farbe des Schwefelmangans
rein sein, so löst man es wieder in Salzsäure und wiederholt das
fahren. Das Schwefelmangan wird schliesslich in Salzsäure gelöst,
Kaliumcarbonat gefällt und nach dem Glühen als Oxydoxydul be
Kobalt und Nickel werden nach S. 516 behandelt. Die von Sch
eisen etc. abfiltrirte, schwefelammoniumhaltige Lösung wird mit Sal
angesäuert, zum Sieden erhitzt; darauf werden Kalk und Baryt (
dieser nicht zugleich mit dem Blei als Sulfat abgeschieden wor
durch Ammoncarbonat gefällt; zur vollständigen Abscheidung m
Lösung eine Stunde lang in gelinder Wärme stehen. — Zur Tr
werden die beiden in Sulfate übergeführt, und wie oben angege
Ammoniumcarbonat digerirt. Aus dem Filtrate vom Baryum- und C
carbonat fällt man das Magnesium als Ammoniummagnesiumph

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes in den Schlacken ge
nach der Methode Fresenius, S. 503.

3) *Schwarzkupfer* nennt man das unreine Kupfer, welches
Reduction des gerösteten Concentrationssteines gebildet wird un
durch einen Reinigungsprocess in Raffinadkupfer verwandelt w
soll. Das Schwarzkupfer enthält alle die Beimengungen, welch
Kupferstein anwesend sind und theilweise der Verschlackung ent

derselben Arbeit aus gleicher Beschickung fallende Schwarz-
rscheint oft von sehr ungleicher Beschaffenheit, je nachdem die
›n dem oberen oder von dem unteren Theile der im Herde ange-
:n Masse genommen ist. Sehr häufig scheiden sich schon beim
iren der Kupfersteine Schwarzkupfermassen aus, welche dann
s unrein und noch dadurch ausgezeichnet sind, dass sie weitaus
sten Theil der im Steine vorhandenen Edelmetalle aufgesammelt
ı. Bei der Analyse solcher Schwarzkupfer ist daher ganz be-
auf den Gehalt an Gold und Silber zu achten.
ı löst 5 bis 10 g des Schwarzkupfers in 35 bis 70 ccm Salpeter-
›m specif. Gew. 1,2, verdünnt nach beendeter Lösung mit dem
Volumen Wasser und lässt absetzen. Der Rückstand enthält
säure, etwas Blei und Arsen, eventuell auch Kupferglimmer und
Mengen Gold. Man filtrirt die Lösung ab (extrahirt das Gold,
lches vorhanden sein sollte, mit Chlorwasser, aus welchem das-
: Eisenvitriol abgeschieden wird) und digerirt den Rückstand mit
ıcentrirten Lösung von Schwefelkalium. Aus der Lösung der
e werden Antimon und Arsen durch Säure ausgefällt und nach
estimmt. Das zurückbleibende Kupfer- und Bleisulfid löst man
ersäure und fügt diese Lösung der Hauptlösung hinzu. Enthält
rarzkupfer Silber und ist dessen Menge durch eine Cupellations-
kannt, so fällt man dasselbe durch eine abgemessene Menge sehr
er Salzsäure aus (in silberreicheren Schwarzkupfern kann der
ıalt auf nassem Wege bestimmt werden). Die vom Chlorsilber
: Lösung wird mit Schwefelsäure in einigem Ueberschusse ver-
ngedampft, bis Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, nach dem
en wird das Bleisulfat abfiltrirt. Um das Kupfer von den übrigen
zu trennen, elektrolysirt man die Lösung, wie S. 522 bei der
hung des raffinirten Kupfers beschrieben ist und fällt aus der
rten Lösung Antimon und Arsen mit Schwefelwasserstoff, aus
rate Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan nach den bei der Analyse
ıcken beschriebenen Methoden. Mit dem Kupfer fällt auch das
. und kann nach Auflösung des galvanisch abgeschiedenen Kupfers
ersäure durch Ammoniak und Ammoncarbonat gefällt werden.
n neutralisirt nach Kuhn [1]) die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung
, versetzt mit einer gesättigten Lösung Schwefligsäure, erhitzt
en und fällt das Kupfer mit Rhodankalium in möglichst geringem
usse als Rhodanür. Nach dem Erkalten bringt man Flüssigkeit
lerschlag in eine Maassflasche von 500 ccm Inhalt, füllt bis zur
it Wasser und mischt durch Umschütteln, nachdem man noch
Wasser zugegeben, wie dem Volumen des Niederschlages ent-
(Da das specifische Gewicht des Kupferrhodanürs 3,16 beträgt,
der Niederschlag aus 10 g Kupfer = 19,16 g Kupferrhodanür

[1]) ...senius, Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 165.

Antimon zu scheiden, benutzt Stahl das Verfahren von Clark der Lösung der Sulfosalze (II) wird Salzsäure bis zur schwach Reaction und dann Oxalsäure in grossem Ueberschuss gegeben; m und leitet in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, um Antimon und Arsen zu fällen. Der grösste Theil des Zinns is sung, während Antimon, Arsen und Antheile des Zinns als Schw bindungen im Niederschlage bleiben. Man filtrirt und wiederh jedesmaligem Lösen des Niederschlages in Schwefelkalium die l .bene Operation so oft, bis das zuletzt erhaltene Filtrat zinnfrei meistens schon nach einmaliger Wiederholung des Verfahrens Die Sulfide des Antimons und Arsens behandelt man wie oben an Die zinnhaltigen Filtrate werden vereinigt, auf ein kleines Volu dampft und mit Ammoniak und überschüssigem gelbem Schwef längere Zeit gekocht; durch verdünnte Essigsäure scheidet m sulfid ab. Zur Reinigung löst man dasselbe nochmals in Schwef nium und wiederholt die Fällung mit verdünnter Schwefelsäu getrocknete Sulfid reibt man vom Filter, verascht es in einem ge Porcellantiegel, giebt das Schwefelzinn zur Asche und dampft petersäure vom spec. Gew. 1,2 im Wasserbade zur Trockne. Da man und wägt das erhaltene Zinnoxyd.

Lösung III. Dieselbe wird anfangs auf dem Wasserbad bei höherer Temperatur eingedampft, bis die überschüssige Schw grösstentheils abgeraucht ist. Darauf wird vorsichtig, und de des aufzunehmenden Rückstandes entsprechend, mit Wasser v aufgekocht und das Bleisulfat nach dem Erkalten abfiltrirt. Kupfer wismuthfrei, so wird aus dem Filtrate das Silber mit S in der Wärme gefällt und auf einem kleinen Filter gesammelt. Menge des Chlorsilbers in der Regel so gering sein wird, dass dem Trocknen vom Filter nicht abgenommen werden kann, so man das Filter mit Niederschlag bei möglichst niedriger Tempe gewogenen Rose'schen Tiegel, äschert vorsichtig ein und verwan Chlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome in metallisches Silb Filtrat wird zur Trockne gedampft, mit 2 bis 3 ccm Salpetersä spec. Gew. 1,2 aufgenommen, auf 200 ccm verdünnt und das elektrolytisch gefällt. — Ist das Kupfer wismuthhaltig, so muss der oben erhaltene Niederschlag von Bleisulfat wegen eines m Gehaltes an basischen Wismuthsalzen nach der Filtration mit trirter Salpetersäure behandelt werden. Die Lösung wird wie Schwefelsäure eingedampft, nach Verdünnung mit Wasser filtrirt Menge des Bleisulfates bestimmt. Das Filtrat wird mit dem Hauptmenge des Bleisulfates vereinigt zur Verjagung der Säu dampft, mit Natriumcarbonat neutralisirt und das Wismut Cyankalium in der Wärme als Oxyd gefällt. Dasselbe kann dur

[1]) Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl., I., 637.

l Kieselerde, die aus den benutzten Gefässen aufgenommen
ind, verunreinigt sein. Man löst darum den Niederschlag in
äure, fällt mit Schwefelwasserstoff und führt das Sulfid wieder
t über, welches durch Eindampfen im gewogenen Porcellan-
ıd durch starkes Glühen des Rückstandes in Oxyd verwandelt
ei grösseren Mengen Wismuth könnte das geglühte Wismuth-
ismuthsulfat enthalten. In diesem Falle wird das Nitrat mit
umcarbonat niedergeschlagen, filtrirt und getrocknet. Den
hlag reibt man vom Filter ab, löst die noch anhaftenden Theil-
t Salpetersäure, dampft die Lösung im gewogenen Porcellantiegel
ckne, fügt das Abgeriebene dem Rückstande hinzu, glüht und
s Oxyd. — Aus der vom Wismuthoxyd abfiltrirten Lösung des
und Kupfers in Cyankalium fällt man durch vorsichtiges Zu-
von Salpetersäure in geringem Ueberschusse das Silber als Cyan-
rwärmt gelinde, sammelt dasselbe auf einem gewogenen Filter,
mit Wasser aus und trocknet bei 100°. Das Filtrat wird zur
ng der Cyanverbindungen mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft
Kupfer elektrolytisch gefällt.

Wismuth, welches in der Lösung III bestimmt worden ist,
jenige Menge dar, welche beim Auflösen des Kupfers mit Sal-
re in Verbindung mit Antimonsäure ungelöst zurückgeblieben ist.
e Theil, welcher gelöst worden war, ist zugleich mit dem Kupfer
n galvanischen Strom gefällt worden. Zur Bestimmung dieses
s muss das ausgeschiedene Kupfer in Salpetersäure gelöst (10 g
erheischen etwa 70 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2) und
ng in einem grossen Kolben mit viel überschüssiger Salzsäure
Verjagung sämmtlicher Salpetersäure eingekocht werden. Darauf
einer Porcellanschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis die
säure weggeraucht ist und der Rückstand eine braune Farbe
men hat. Wird nun kochendes Wasser in grosser Menge zu-
, so scheidet sich sämmtliches Wismuth als basisches Chlor-
aus. Dieser Niederschlag ist noch mit erheblichen Mengen von
Kupferchlorid gemengt. Man filtrirt nach etwa 24 Stunden,
hmals mit Salzsäure und wiederholt das Eindampfen und Aus-
it heissem Wasser. Die basischen Salze werden dann in ver-
Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt,
oncarbonat in geringem Ueberschusse versetzt, längere Zeit
zum Kochen erhitzt und der filtrirte Niederschlag auf die oben
ene Weise in Oxyd verwandelt.

esammtsauerstoff. Die Bestimmung des Sauerstoffs,
n Kupfer theils als Kupferoxydul, theils in Verbindung mit den
genden Metallen enthalten ist, gelingt durch Glühen des Kupfers
Strome reinen Wasserstoffgases unter genauer Beachtung der
e gegebenen Vorschriften.

Das völlig blanke Kupfer wird mit einer nicht zu groben e
Feile in Späne verwandelt, diese werden durch ein Haarsieb von
Kupferstücken getrennt. Nachdem man mit dem Magnete di
theilchen ausgezogen, wird die Kupferfeile durch Kochen mit ve
Kalilauge von dem anhaftenden Fette befreit (eine unerlässlich
tion), auf das Sorgfältigste ausgewaschen und rasch getrockn
Reduction geschieht in einer an beiden Seiten ausgezogenen Ku
aus böhmischem Glase. Letztere wird mit einem Trockenappa
bunden, durch welchen man mittelst eines Gasometers Luft leite
erhitzt die Röhre, während sie der Luftstrom durchstreicht, läss
kalten und verschliesst sofort beide Enden mit Kautschukrö
welchen Glasstäbchen stecken. Nachdem die Röhre gewogen i
das präparirte Kupfer (30 bis 50 g) in die Kugel derselben ge
wieder gewogen und dann trockenes luftfreies Kohlendioxyd h
geleitet. Den continuirlich wirkenden, mit Marmor und Salzs
schickten Kohlensäureapparat hat man mindestens zwei Stun
her in Thätigkeit gesetzt, damit vor dem Gebrauche alle Luft
Trockenapparate verdrängt ist [1]). Der Trockenapparat besteht a
Waschflasche mit gelöstem Mononatriumcarbonat, einer Röhre mit
dieses Salzes, einem Glase mit Höllensteinlösung, einem solchen
centrirter Schwefelsäure und einer Röhre mit porösem Chlor
Nachdem das Kohlendioxyd etwa fünf Minuten lang die mit Kupfer
Röhre durchströmt hat, erhitzt man mässig, wobei jede Spur F
keit fortgeht, aber keine brenzlichen Producte auftreten dürfen.
starkem Erhitzen zeigt sich bei Anwesenheit von Arseniten ei
von Arsenigsäure in der Kugel oder in der Röhre hinter d
Nachdem man im Kohlendioxydstrome hat erkalten lassen, v
man das rückständige Gas durch trockene Luft, verschliesst u
die Röhre abermals. Der Gewichtsverlust wird nur wenige Mill
betragen. Zur Entwickelung und Reinigung des Wasserstoffgas
ein continuirlich wirkender Entwickelungsapparat, welcher mit
reinem Zink und verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure
ist, und die Entwickelung eines mehrere Stunden andauernde
regulirbaren Gasstromes erlaubt. Aus demselben tritt das G
durch drei Waschflaschen, deren erste mit alkalischer Bleilösun
zweite mit Höllensteinlösung, deren dritte mit concentrirter Schw
gefüllt ist. Aus dieser wird es durch zwei U-Röhren, von d
eine poröses Chlorcalcium, die andere Stücken von Aetzkali
geführt, und gelangt sodann in eine kurze Verbrennungsröhr
eine Platinspirale enthält und mit einem Chlorcalciumrohre v
ist. Während des Versuches wird die Röhre mit der Pl

1) Um auch die im Marmor eingeschlossene Luft zu entfernen, b
denselben nach Bernthsen in eine dickwandige Flasche, bedeck
Wasser und pumpt das Gefäss mit einer Luftpumpe leer.

unlösliche Theil der Schmelze wird in Salpetersäure gelöst, zur
lung etwa vorhandener Kieselsäure zur Trockne verdampft, mit
alpetersäure aufgenommen und filtrirt. Die Lösung wird mit
lwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, mit
re fast zur Trockne gedampft und mit einer grossen Menge
verdünnt. Das ausgeschiedene basische Chlorwismuth löst man
tersäure und fällt es mit Ammoncarbonat. Die Bestimmung des
ind Kupfers, sowie der im Filtrate vom Schwefelwasserstoffnieder-
befindlichen Metalle geschieht nach bereits beschriebenen Me-
Nach den von Hampe ausgeführten Analysen besteht der in
säure unlösliche Rückstand zum grössten Theile, etwa zu 75 Proc.,
muthantimoniat, $BiSb_3O_9$, der Rest aus Antimoniaten der übrigen
Den Beweis, dass diese Salze als solche im Kupfer fertig ge-
orhanden waren, lieferte Hampe dadurch, dass er von jedem der
chten Kupfer einen Theil im gereinigten Wasserstoffstrome schmolz
rauf mit Salpetersäure behandelte. Die Kupfer lösten sich bis
e Spur Gold vollkommen, und ergaben darauf bei der Analyse
en Gehalt an Antimon, Wismuth u. s. w. wie die unreducirten

Rückstand, welcher beim Behandeln des Werkkupfers
ier Lösung von neutralem Silbernitrat hinterbleibt. Um
cheiden, ob Arsen, Blei und Eisen, deren Oxyde von Salpeter-
ngegriffen werden, in regulinischer Form oder als Oxyde im
vorhanden sind, lässt man auf das Kupfer eine völlig neutrale
von Silbernitrat einwirken. Sind diese Metalle regulinisch im
nthalten, so werden sie gegen Silber ausgetauscht, während sie
le dem ausgeschiedenen Silber beigemengt bleiben. Antimon
nuth werden aber stets beim Silber gefunden, auch wenn sie
er regulinisch beigesellt waren, denn in diesem Falle werden
nden Nitrate derselben durch Wasser gefällt.
arstellung des neutralen Silbernitrats wird chemisch reines
en Darstellung unten bei der Silberprobe beschrieben wird,
üssig starker Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne
s Salz bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen, in
t und zur Krystallisation eingedampft. Die Lösung der
l im Dunkeln aufbewahrt, nachdem man ihren Gehalt er-

Zersetzung in nichts weiterem als einem glatten Umtausch
d der begleitenden Metalle gegen das Silber des Silber-
muss die Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung vor sich
nt sein, dass mindestens 100 ccm Wasser auf 1 g Kupfer
ie Lösung concentrirter, so entwickelt sich Stickoxydgas
on Kupferoxydul, welches sich später mit überschüssiger
setzt. Aus gleicher Ursache muss jede Erwärmung ver-
Das Kupfer verwendet man in der Form dünn gewalzter

us den nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Resultaten
: sich die Constitution des Werkkupfers auf folgende Weise:

. Ist die Gesammtmenge des Kupfers aus der salpetersaüren Lösung ermittelt worden; dieselbe begreift das in regulinischer Form und das als Oxydul vorhandene Kupfer in sich;

. wurde die Gesammtmenge der dem Kupfer beigemengten Metalle und

. die Gesammtmenge des Sauerstoffs im Kupfer ermittelt.

. Durch Analyse des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes erfährt man die Mengen von Wismuthoxyd und Bleioxyd, welche an Antimonsäure gebunden im Kupfer vorkommen, sowie die Menge des Nickeloxydes. Die in diesen Verbindungen vorkommenden Metalle werden von der Gesammtmenge der entsprechenden Beimengungen abgezogen.

. Durch Analyse des Rückstandes, welcher bei Behandlung des Kupfers mit neutralem Silbernitrat zurückbleibt, aber durch Salpetersäure gelöst werden kann, erfährt man die Menge des als Arsensäure im Kupfer anwesenden Arsens und der mit demselben verbundenen Metalloxyde, und

. die Menge des bei derselben Reaction aus dem Kupferoxydul entstehenden basischen Kupfernitrats, aus welchen die Menge des im Kupfer anwesenden Kupferoxyduls berechnet werden kann.

Die in diesen Verbindungen enthaltenen Metalle werden mit ihrem Betrage ebenfalls von dem Gesammtgehalt des Kupfers an diesen Metallen abgezogen.

) *Mangan.* Mangan wird durch das Auftreten von Uebermangan- an der Anode erkannt. Grössere Mengen desselben wirken nach störend bei der Elektrolyse, weil das an der Anode ausgeschiedene oxyd den Leitungswiderstand erhöht und in der Lösung suspen- 'locken derselben Verbindung das abgeschiedene Kupfer mechanisch 'einigen. Es empfiehlt sich deshalb, das Mangan vor der elektro- ıen Fällung des Kupfers aus der salpetersauren Lösung nach der ıond-Hampe'schen Methode durch Kaliumchlorat als Hyper- ıuszuscheiden. Zu dem Ende wird die Kupferlösung von einem ɼen Rückstande abfiltrirt, eingeengt, und die heisse concentrirte g nach und nach mit Kaliumchlorat versetzt, bis keine grünen fe mehr entweichen. Nach genügendem Kochen wird, ohne zu ver- n, von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abfiltrirt und dieses issem Wasser ausgewaschen. Man bringt dasselbe in ein Ventil- en, löst es mit überschüssigem, freie Schwefelsäure haltigem niumferrosulfat von bekanntem Titer und bestimmt schliesslich den chuss des Ferrosulfats mit Kaliumpermanganat. Der verbrauchte les Ammoniumferrosulfats diente zur Reduction des Mangansuper- und bildet die Grundlage zur Berechnung des Mangangehaltes.

g) *Schwefel.* Der Schwefel ist im Kupfer als Schwefligsäure r als Kupfersulfür vorhanden; aus beiden Verbindungsformen wird lbe durch Glühen des Kupfers im Wasserstoffstrome in Schwefelerstoff übergeführt. Um seine Menge zu ermitteln, erhitzt man das er in trockenem Chlorgase. 20 bis 50 g Kupfer in Stücken werden ine böhmische Glasröhre gebracht, welche am vorderen Ende erst auf-, dann knieförmig abwärts gebogen und in eine Vorlage (U-förmige e oder Volhard-Fresenius'sche Flasche) eingepasst ist. Letztere it Chlorwasser beschickt. Sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt erhitzt man das Kupfer sehr gelinde. Die lebhafte Einwirkung des s bringt das Metall ins Glühen; geschmolzenes Kupferchlorür fliesst dem knieförmig gebogenen Ende des Rohres, welches man vortheilschwach gegen die Vorlage geneigt hat, ab. Gegen Ende der Vernung erwärmt man wieder, mässigt den Gasstrom, spült den Inhalt Vorlage in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure, nachdem man Chlorgas durch Kochen ausgetrieben, mittelst Baryumchlorid.

In Mansfeld werden (nach Kerl, 2. Aufl., S. 240) zur Bestimmung chwefels 50 g Kupfer in 400 bis 500 ccm Salpetersäure gelöst; die ng wird verdünnt, das Silber mit Chlorwasserstoff gefällt und fil-. Aus dem Filtrate wird die Salpetersäure durch Eindampfen mit chüssiger Salzsäure ausgetrieben, der Abdampfrückstand mit Wasser nommen, auf zwei Liter verdünnt und daraus mit Baryumchlorid die efelsäure gefällt. (Bei dieser Probe muss ein Gehalt an Schwefel-, welcher in der Salzsäure oder Salpetersäure etwa vorhanden ist, ca zwei Litern vorher quantitativ bestimmt werden.)

h) *Selen und Tellur.* Nach Egleston ist in einem Kupfer, es aus Coloradoerzen dargestellt war, 0,08 Proc. Tellur gefunden en. Das Kupfer war dicht und in der Kälte hämmerbar, wurde beim Walzen bald rissig. Selen und Tellur werden aus der salauren Lösung des Kupfers durch Schwefligsäure gefällt. Auch urch Elektrolyse entkupferte Lösung kann zur Bestimmung der n Elemente verwendet werden, da dieselben wie Antimon und Arsen nach Fällung des Kupfers niedergeschlagen werden.

i) *Phosphor.* Die Bestimmung des Phosphors wird nach W. Stahl er besonderen Probe von etwa 20 g vorgenommen. Man löst das r in Salpetersäure, sättigt die Lösung mit Ammoniumnitrat und die Phosphorsäure mit einer 5procentigen, freie Salpetersäure entden Lösung von Ammoniummolybdat; nach 4 bis 6 Stunden wird irt. Zum Auswaschen des Niederschlages dient eine Lösung, welche 0 Theilen 15 Theile Ammoniumnitrat, sowie etwas Molybdänsäure freie Salpetersäure enthält. Der ausgewaschene Niederschlag wird dem Filter mit Ammoniak gelöst, die erhaltene Lösung mit Schwefelerstoff gesättigt und gekocht. Die Sulfosalze zersetzt man durch Einsen in Salzsäure. Hierdurch werden die Sulfide des Molybdäns und

4) Blei.

Uebersicht. Der grösste Theil des Bleies wird aus Bleiglanz **stellt**, doch liefert bisweilen auch das Weissbleierz grosse Mengen **etalls.** Bleiglanz kommt selten ganz rein vor; Kupfer- und Eisen-, **Fahlerze**, Zinkblende u. s. w. sind seine häufigen Begleiter. Des**wird** die Gewinnung des Bleies sehr häufig mit der Gewinnung von r und Kupfer, welche in manchen Zwischenproducten sich besonders **chern**, verbunden sein. Der Antimongehalt der Bleierze giebt noch **arstellung** eines wohl zu verwerthenden Nebenproducts, des Antimon- (Hartbleies) Veranlassung.

Rohstoff (Bleierze). **Bestimmung des Bleies.** a) *Proben auf kenem Wege.* Auf vielen Hüttenwerken wird der Bleigehalt der **durch** die trockene Probe bestimmt. Dabei werden schwefelfreie **und** Hüttenproducte mit schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl, **schwefelten** Erze mit Eisen in thönernen Tiegeln oder ohne Eisen- **in** eisernen Tiegeln mit passenden Zusätzen (Pottasche und Mehl **twas** Borax, Pottasche und Kochsalz) geschmolzen. Enthalten die **Kupfer**, Arsen und Antimon, so gehen diese Metalle ganz oder zum **mit** in den Metallkönig über. Näheres über diese Methoden siehe , 2. Aufl., S. 171 ff.

b) *Proben auf nassem Wege.* 1) *Maassanalytische Methoden.* a) **Verfahren nach Streng.** Der feingepulverte Bleiglanz wird **Erhitzen** mit Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, die Lösung, **filtrirt** zu werden, mit Kaliumhydroxyd übersättigt, derselben eine **ig von** Chlorkalk hinzugegeben und erwärmt. Die gesammte Blei- **wird** als Bleisuperoxyd (PbO_2) gefällt; der Niederschlag wird **rirt** und ausgewaschen. Darauf spült man denselben vom Filter in **echerglas**, lässt aus einer Bürette oder Pipette eine überschüssige, gemessene Menge einer Lösung von Oxalsäure bekannten Gehaltes **fliessen**, versetzt mit Schwefelsäure und erwärmt. Das Bleihyperoxyd **durch** die Oxalsäure unter Bildung von Bleisulfat reducirt, während **ndioxyd** entweicht. Man misst nun mit Chamäleonlösung die un**st** gebliebene Oxalsäure zurück und berechnet aus dem zersetzten **ile** den Bleigehalt des Erzes. Da ein Atom Bleihyperoxyd ein Atom **ure** oxydirt, so werden 207 Blei durch 63 Oxalsäure oder 1 Blei 0,6087 Oxalsäure angezeigt. Wägt man zur Probe 1 g Bleiglanz **nd versetzt** das daraus erhaltene Bleihyperoxyd mit 100 ccm einer **g, welche** 6,087 g reine krystallisirte Oxalsäure im Liter enthält, **isst man** nach Zersetzung des Bleihyperoxyds den Rest der Oxal- **mit** einer Chamäleonlösung, von welcher 1 ccm durch einen Cubik**eter** derselben Oxalsäurelösung gerade entfärbt wird, so giebt die

Differenz die zur Reduction des Bleihyperoxydes verbraucht[illegible] centimeter Oxalsäure und damit den Procentgehalt des Blei[illegible] Bleimetall.

β) **Methode von H. Schwarz, modificirt durch W. D**[illegible] diesem Verfahren wird das Blei aus essigsaurer Lösung m[illegible] pyrochromat gefällt und der Ueberschuss des letzteren mit Na[illegible] sulfat in saurer Lösung zurückgemessen. Die Lösung des [illegible] enthält im Liter 7,380 g des Salzes; ein Cubikcentimeter ders[illegible] 0,01035 g Blei an. Die Thiosulfatlösung enthält 4 bis 5 g de[illegible] salzes in 1 Liter. Man bestimmt die Beziehung zwischen de[illegible] und der Thiosulfatlösung dadurch, dass man 20 bis 30 ccm d[illegible] Lösung in einem Kolben mit 300 ccm Wasser verdünnt, 20 [illegible] verdünnte Schwefelsäure [illegible] hinzufügt, die Flüs[illegible] Kochen erhitzt und die Lösung des Natriumsalzes hinzufliessen [illegible] die gelbe Farbe der Flüssigkeit vollständig verschwunden ist. ([illegible] die Kochflasche zweckmässig auf eine weisse Unterlage.) Grösse[illegible] des Chromats geben nach der Reduction eine schwach grünlich[illegible]

Ausführung. [illegible] fein gepulverte Erz (1 g) [illegible] mit verdünnter Schwefelsäure ve[illegible] [illegible] eingedampft. [illegible] Ferrisulfat in [illegible] durch ein glattes Filt[illegible] [illegible] Zu dem [illegible] möglich auf [illegible] Lösung von neutralem A[illegible] [illegible] filtrirt [illegible] Ammon[illegible] [illegible] 5 ccm [illegible] Ammon[illegible] [illegible] Spur [illegible] man [illegible] Salzsäu[illegible] [illegible] Wasser [illegible] 5 bis 1[illegible] [illegible] Kaliumpy[illegible] [illegible] Schu[illegible] [illegible] bis 0,4 [illegible] von dem [illegible] der Chr[illegible] [illegible] schuss bei [illegible] geschütt[illegible] [illegible] ein dopp[illegible]

[illegible] aklösung [illegible]

Trübes Hindurchgehen verhindert man durch Zusatz einiger n einer Lösung von Natriumacetat, welche mit Essigsäure anrt ist. Der Niederschlag wird viermal mit kaltem Wasser aushen und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in anner Weise mit Natriumthiosulfat titrirt. Das verbrauchte Volumen zteren wird nach dem ermittelten Verhältniss auf Kaliumpyro-.tlösung umgerechnet und von dem zur Fällung des Bleisalzes deten Volumen abgezogen.

Gewichtsanalytische Methoden. Verfahren nach Storer '. Mohr. Feingepulverter Bleiglanz (2 g) wird in einer tiefen anschale mit gewöhnlicher Salzsäure übergossen, mit einer Glasbedeckt und erhitzt. Die lebhafte Entwickelung von Schwefelstoff wird durch fortgesetztes Erwärmen unterhalten. Wenn sich .ei in reichlicher Menge ausgeschieden hat, fügt man ein kleines ıen Zink hinzu, worauf sogleich eine starke Wasserstoffentwickentritt, und das Blei auf dem Zink sich niederzuschlagen beginnt. gelindes Erwärmen bringt man stets neue Mengen Chlorblei in ;, welche durch das Zink wieder zersetzt werden, bis die Entıng von Schwefelwasserstoff aufhört und die Flüssigkeit farblos ar erscheint. Man wäscht das ausgeschiedene Blei, nachdem man ırstehende Lösung abgegossen, mit reinem Wasser möglichst rasch llständig aus. Storer bringt das gefällte Blei sammt den vom ɔrgfältig abgeriebenen Theilchen in einen gewogenen Porcellantrocknet bei mässiger Hitze im Leuchtgasstrome und wägt. Das ass hierauf noch einmal in verdünnter Salpetersäure gelöst, und ckstand von Gangart für sich gewogen und vom Gewichte des lerschlages in Abzug gebracht werden. Mohr löst dagegen den ɐuchten Bleiniederschlag in verdünnter Salpetersäure unter Erı, filtrirt heiss, wäscht das Filter mit heissem Wasser nach und e Lösung mit einem Ueberschusse von bleifreier Schwefelsäure. rwärmt noch einige Zeit, damit das Bleisulfat sich dichter ab-, filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit schwefelsäurehaltigem völlig aus und verdrängt dieses schliesslich durch Weingeist. lter wird nach dem Trocknen sorgfältigst vom Niederschlage ben Porcellantiegel für sich eingeäschert, darauf das Sulfat in den gebracht und bis nahe zum Glühen erhitzt.

ɪch diesem Verfahren lässt sich das Blei ausser in Bleiglanz auch ıren Bleierzen, ferner in Bleisulfat, Bleichromat, in Bleiweiss etc. nen.

ɪstimmung des Antimons neben dem Blei. Eine Anzahl techrichtiger Bleierze besteht aus Bleisulfid und Antimonsulfid in vernen Verhältnissen (Jamesonit, Boulangerit, Zinkenit, welchen noch nit — $CuPbSbS_3$ — zuzurechnen ist). Will man in diesen Erzen ɪn Antimongehalt bestimmen, so löst man dieselben, nachdem sie

der Analysen in hohem Grade. Werkbleie vom Flammofe müssen zur Bestimmung der verunreinigenden Bestandtheile in Menge eingewogen werden als die aus gemischten Erzen Hochofenprocesse entstammenden. Ueber die quantitative Be der Bestandtheile der Werkbleie und Weichbleie sind von Fre und von Hampe[2]) eingehende Mittheilungen gegeben worden, die folgende Darstellung entnommen ist.

Ausführung der Analyse. a) 100 bis 200 g Werkble nach sorgfältiger Reinigung der Oberfläche zu Platten ausgeschl in einem geräumigen Becherglase in Salpetersäure gelöst. (Blei nimmt man 250 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und Wasser.) Sobald die Lösung erfolgt ist, verdünnt man mit 250 bi Wasser, lässt etwa 24 Stunden stehen und filtrirt den betr Rückstand von Antimonsäure und Bleiantimoniat ab. Derse nach dem Trocknen so vollständig wie möglich vom Filter al und im Porcellantiegel mit dem dreifachen Gewichte Schw Natriumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze laugt man aus u die Lösung durch das zuerst gebrauchte Filter. Der auf dem bleibende Rückstand besteht aus Schwefelblei, Schwefelsilber und wismuth; die Lösung enthält das Antimon als Sulfosalz. — Da vom Bleiantimoniat wird mit Schwefelsäure gefällt — je 10 durch 35 ccm reine concentrirte Schwefelsäure, die man mit etwa verdünnt —; der Niederschlag setzt sich rasch, wenn die Lösu erwärmt worden ist. Man giesst die klare Flüssigkeit so weit lich von dem Niederschlage ab in eine Porcellanschale, bringt sulfat auf einen Trichter, der mit einem Platinconus und ein kleinen Filter versehen ist und saugt mit einer Filtrirpumpe trockengesaugte Niederschlag wird mit etwa 1 Liter schwefel tigem Wasser angerührt und nach dem Absetzen decantirt; na bis dreimaliger Wiederholung ist das Bleisulfat genügend ersch Waschwasser werden im Kolben auf ein geringes Volumen e und der Flüssigkeit in der Porcellanschale zugefügt. Der In Porcellanschale wird so weit wie möglich auf dem Wasserbade und zuletzt der grösste Theil der Schwefelsäure über freier Fla geraucht. Den Rückstand kocht man mit etwas Wasser und auf und versetzt nach dem Erkalten mit Alkohol. Nach 12 wird filtrirt, und Bleisulfat und Chlorsilber mit salzsäurehaltigem ausgewaschen. In der Lösung befinden sich neben kleinen Me sämmtliches Kupfer, Wismuth, Cadmium, Arsen, sowie die gerin Antimon, welche nicht in den unlöslichen Rückstand übergega Nachdem der Alkohol abgedunstet ist, wird mit Schwefelwasse fällt, der Niederschlag filtrirt und nach dem Trocknen mit

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 8, 148.
[2]) Ebenda 11, 215.

nat und Schwefel geschmolzen. Den wässerigen Auszug der Schmelze t man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, verjagt den efelwasserstoff und filtrirt die Schwefelmetalle. Der Niederschlag wenn er viel Schwefel enthält, getrocknet und mit Schwefelkohlen- ausgezogen, dann auf dem Filter mit frisch bereitetem starkem efelammonium gelöst, und das Filter mit demselben ausgewaschen. Lösung wird in einem kleinen Becherglase im Wasserbade einge- et, mit Salzsäure und Kaliumchlorat bei mässiger Wärme oxydirt, mit Weinsäure versetzt und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak rsensäure durch Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag wird S. 512) in Magnesiumpyroarsenat übergeführt und zur Wägung cht; das Filtrat, welches geringe Mengen Antimon enthält, ver- man mit der Lösung des Antimonsulfosalzes, welches man aus dem lpetersäure unlöslichen Rückstande erhalten hat, verdünnt auf r und bestimmt in 100 ccm den Antimongehalt nach S. 511.

Das Gemenge von Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelwismuth, s aus der Verarbeitung der in Salpetersäure unlöslichen Antimo- stammt, und das Schwefelkupfer und Schwefelwismuth aus der ren Auflösung werden von den Filtern in eine kleine Porcellan- übergeführt, die Filter wieder in den Trichter eingelegt und mit r, mässig verdünnter Salpetersäure ausgezogen; die Lösung lässt n die Porcellanschale filtriren. Die Filter werden darauf, wenn , eingeäschert, die Asche wird gleichfalls dem Schaleninhalt zugefügt. setzt etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, dampft ein, bis reich- chwefelsäure entweicht, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und t bis zum Kochen, mit der Vorsicht, dass kein basisches Wismuth- ich abscheide. Nun wird die geringe Menge des noch vorhandenen s durch tropfenweise zugefügte, äusserst verdünnte Salzsäure ge- nd abfiltrirt. Die Trennung von Kupfer und Wismuth im Filtrate eht durch Uebersättigen mit Ammoniak und Fällung mit einem schusse von Ammoniumcarbonat. Ist Cadmium zugegen, so neu- rt man mit Kaliumhydroxyd und setzt Natriumcarbonat und cyanid, welches frei von Kaliumsulfid sein muss, im Ueberschusse und erwärmt gelinde. Entsteht ein Niederschlag von Wismuth- o wird derselbe abfiltrirt, mit Salpetersäure gelöst, durch Ammo- rbonat niedergeschlagen und nach dem Glühen als Oxyd gewogen. — re Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium wird nochmals mit Cyankalium und darauf mit einigen Tropfen Schwefelkalium ver- Ein entstehender Niederschlag ist Cadmiumsulfid (zuweilen mit Schwefelsilber vermischt). Man löst dasselbe in Salpetersäure, t etwa beigemengtes Silber durch Salzsäure, dampft das Filtrat r Trockne und fällt das Cadmium durch Kaliumcarbonat. — ltrat vom Schwefelcadmium wird mit Salpetersäure und Schwefel- eingedampft, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist, und upfer entweder als Sulfür oder elektrolytisch zur Abscheidung ge-

ge Menge Antimon, welche aus dem angesäuerten Filtrate von dem onium-Magnesiumarsenat durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, n einem mit Asbestfilter versehenen gewogenen Glasröhrchen zu eln, zu trocknen und nach dem Erhitzen im Kohlendioxydstrome zur ung zu bringen.

Fresenius wägt zur Bestimmung der das Weichblei begleitenden le — Silber ausgenommen, welches er in einer besonderen Portion mt — nur 200 g ein und bringt die salpetersaure Lösung der- in einen 2 Liter fassenden Messkolben. In diesem nimmt er die ng des Bleies mit Schwefelsäure vor, lässt erkalten und füllt mit er bis zur Marke auf. Die geklärte Flüssigkeit wird mittelst eines s, der mit derselben Lösung gefüllt worden ist, abgezogen. Von werden genau 1750 ccm zu den weiteren Bestimmungen abgemessen. Das aus 200 g Blei erhaltene Bleisulfat nimmt, in Wasser von 16° C. dirt, den Raum von 45 ccm ein. Es waren somit in der 2-Liter- nach Fällung des Bleies 1955 ccm Flüssigkeit, von welchen 1750 erwendung gelangen. Die sämmtlichen aus dieser Lösung be- ten Metalle müssen somit auf 179 g Blei statt auf 200 g berechnet n (1955 : 200 = 1750 : x; x = 179,28).

Durch besondere Versuche hat Fresenius gezeigt, dass die geringen htsmengen, in welchen die fremden Metalle im Weichblei vor- en, genauer durch maassanalytische Methoden als durch Gewichts- e bestimmt werden können. Es empfiehlt sich hiernach, das Arsen Holthof in Arsenigsäure überzuführen und mit $\frac{1}{100}$ Jod zu titriren. Bestimmung kleiner Mengen Antimons giebt die Methode von ler mit Chromsäure und Eisenvitriol die besten Resultate. Wenn r nur in kleinen Mengen auftritt, so wird es am besten nach De mit Jodkalium und Natriumthiosulfat, Zink maassanalytisch mit dcyankalium und Jodkalium bestimmt.

Die Bestimmung des Silbers im Weichblei geschieht durch Cupella- doch giebt auch das beim Werkblei (S. 538) angegebene Verfahren Bannow und Krämer genaue Resultate, wenn man genügend e Mengen des Bleies in Arbeit nimmt.

Der Schwefelgehalt des Weichbleies kann wie der des Kupfers h Verbrennen im Chlorstrome und Fällung der Schwefelsäure, welche er Zersetzung des Chlorschwefels stammt, ermittelt werden. Bannow Krämer bringen etwa 100 g Blei in Gestalt von 1 cm dicken, an der fläche blank geschabten Stangen in ein Verbrennungsrohr von etwa Länge, welches in der Mitte mit einer Einschnürung und vorn mit erst aufwärts, dann hakenförmig abwärts gebogenen Spitze versehen ie in einen Absorptionsapparat mit Wasser mündet. Die durch die hnürung gebildete hintere Abtheilung des Rohrs ist zur Aufnahme leies bestimmt, während das gebildete Chlorblei im geschmolzenen nde über die Einschnürung hinweg in den vorderen Theil fliessen , so dass das Blei stets dem Angriffe des Chlors zugänglich bleibt.

durch Säuren nicht vollständig zersetzt. Der unzersetzte Rück meist ein schwarzes, schweres Pulver, besteht aus Oxydverbind von der Art der Spinelle. Man kann dieselben isoliren, wenn m Schlacke mit Salzsäure zersetzt, die Masse zur Trockniss verd auslaugt und den Rückstand von Kieselerde mit Kaliumcarbonat verdünnter Kalilauge löst, wobei die Spinelle zurückbleiben.

Die eisenreichen Singuloschlacken und die noch stärker bas Schlacken zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Chlor, auf w sich eine Methode der Schwefelbestimmung gründen lässt. Das zersetzt sich mit Chlor schon bei gelindem Erwärmen nach der Glei $3\,Fe_2SiO_4 + 3\,Cl_2 = 3\,SiO_2 + 2\,Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$; da die Schlacke von Chlor angegriffen wird, so entgehen auch die ge Mengen der in ihr vertheilten Steinpartikelchen dem Angriffe nich verbrennen vollständig im Chlorstrome. Der abdestillirende Chlorsc wird durch Wasser zersetzt; aus der gebildeten Schwefelsäure e sich der Schwefelgehalt des Steins. Laugt man den in der Kuge verbliebenen Rückstand erst mit kaltem, dann mit heissem Wass so lassen sich aus der Lösung auch die mit dem Schwefel verbun Metalle, mit Ausnahme des Eisens, quantitativ bestimmen.

5) *Bleiglätte.* Die ersten Glätten, welche beim Treibpr abgezogen werden, enthalten den grösseren Theil des im Blei ent nen Arsens und Antimons. Gegen Ende des Treibeprocesses w dieselben reicher an Wismuth und Silber. Bestandtheile der Glätt ausserdem Eisen, Zink, Kupfer, Kohlendioxyd, aus der Herdmas genommene Kieselerde, Thonerde und Kalk. Das Kohlendioxy stimmt man aus dem Verluste, welchen die Glätte beim Glühen e Beim Auflösen der Glätte in Salpetersäure hinterbleiben Kies Silicate der Herdmasse und Bleiantimoniat, welche mit Nat carbonat und Schwefel im Porcellantiegel geschmolzen werden. I ausgelaugten Schmelze wird das Antimon nach S. 30 bestimmt Rückstande wird durch kochende Salzsäure das Schwefelblei ent und die Lösung desselben mit der salpetersauren Lösung vereinig unlöslichen Silicate werden getrocknet und gewogen. (Enth Glätte grössere Mengen Kieselsäure, so können beim Schmelze Soda und Schwefel beträchtliche Mengen in die Lösung der Sch übergehen und durch Säure mit dem Antimonsulfid gefällt werde diesem Falle wird das Schwefelantimon nochmals mit Salzsäure und mit Schwefelwasserstoff gefällt.) Aus der salpetersauren Lösu das Blei mit Schwefelsäure, aus dem Filtrate werden Kupfer, Wi und Arsen mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Arsen durch Schwefelnatrium gelöst, durch Salzsäure gefällt, und nachd Sulfid getrocknet und durch Schwefelkohlenstoff von übersch Schwefel befreit worden, in Kaliumhydroxyd gelöst und durch Br Arsensäure übergeführt und als solche bestimmt. Kupfer und Wis werden in Salpetersäure gelöst und durch Ammoniumcarbonat ge

iltrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage sind noch Eisen und t, sowie Kalk und Magnesia vorhanden, deren Bestimmung von rlei Wichtigkeit ist.

Der Silbergehalt der Glätte wird ermittelt, indem man grössere en derselben mit reducirenden Mitteln (schwarzer Fluss, Mehl und sche) schmilzt, den Regulus der Cupellation unterwirft (S. 551) mit ungenügender Menge Salpetersäure löst und weiter nach S. 538 hrt. Durch Auflösen einer grösseren Quantität (100 g) der Glätte sigsäure erhält man einen Rückstand, aus welchem der Silbergehalt Hätte ebenfalls gefunden werden kann.

Bleilegirungen. 1) *Zinn und Blei* (*Schnellloth*, *Zinnfolie* etc.). 1 g der möglichst fein zerkleinerten Legirung wird in einer tiefen kten Porcellanschale mit chlorfreier Salpetersäure in mässiger Wärme delt. Durch Drücken und Reiben mit dem Glasstabe unterstützt ie Einwirkung der Salpetersäure. Sobald keine metallischen Theil-nehr zu bemerken sind, dampft man zur Trockne ein, befeuchtet lpetersäure und löst das Bleinitrat durch Aufkochen mit Wasser. nnsäure wird auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, bis das wasser keine saure Reaction mehr zeigt; dann wird das Filter ge-et, der Inhalt von demselben entfernt, das Filter im Porcellantiegel nnt, die Asche desselben mit einem Tropfen Salpetersäure behandelt ie Säure vorsichtig abgedampft. Darauf giebt man die Haupt- der Zinnsäure in den Tiegel, glüht und wägt als SnO_2. Das ird aus dem Filtrat durch Schwefelsäure gefällt und als Sulfat en.

Veil die Zinnsäure leicht Bleioxyd zurückhält, so ist eine Prüfung re Reinheit durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel ehmen. Hinterbleibt beim Lösen der Schmelze Bleisulfid, so wird e entweder in Sulfat übergeführt oder es wird getrocknet und in Rose'schen Tiegel mit Schwefel bedeckt im Wasserstoffstrome t. Das Sulfat oder Sulfid wird auf Bleioxyd berechnet und vom te der Zinnsäure abgezogen.

) *Antimon und Blei (Hartblei).* Die möglichst zerkleinerte ng (1 g) wird in einem schiefliegenden Kolben mit Salpetersäure t, bis vollständige Oxydation eingetreten ist; dann verdünnt man mit r, übersättigt mit Ammoniak und versetzt mit einem Ueberschuss centrirtem gelbem Schwefelammonium. Der Kolben wird längere wärmt und zuletzt bis zum Kochen erhitzt, worauf er ver-nd zur Klärung hingestellt wird. Der Niederschlag muss rein r, die Flüssigkeit gelb erscheinen; anderenfalls ist die Digestion iterem Zusatz von Schwefelammonium zu wiederholen. Nach kalten wird das Schwefelblei auf ein Filter gebracht, mit kaltem ausgewaschen und getrocknet. Das Glühen geschieht in einem chen Tiegel im Wasserstoffstrome. Enthält die Legirung Kupfer,

stanzen und Kobalt- und Nickelerze eine hohe Hitze. Solche Pr
setzt man daher hinten, die leicht flüssigen vorne in die Muffel ein.
Schmelzperiode ist (nach 15 bis 20 Minuten) beendet, wenn die M
eine völlig glatte Oberfläche zeigt und das hellglühende dampf
Metallbad am Rande mit einem dunkleren schmalen, glatten Schla
ring umsäumt ist. Die vollständige Zerlegung der noch vorhand
silberhaltigen Antimon-, Arsen- und Schwefelmetalle wird durc
oxydirende Einwirkung der Luft erzielt. Man öffnet die Muffel, n
die Kohlen vor den Scherben weg und lässt nur in der Mündung
niedrige Kohlenschicht liegen, um die vorderen Scherben vor de
kühlenden Wirkung des directen Luftstromes zu schützen. Es
sich Bleioxyd, welches den Sauerstoff auf die Schwefel-, Arsen-
Antimonmetalle überträgt und sich mit den Metalloxyden zu
fliessenden Schlacken vereint. Bedeckt die Schlacke das Metallbad
lich oder bis auf ein kleines Auge (nach 20 bis 30 Minuten), so sch
man die Muffel und giebt noch einige Minuten verstärktes Feuer,
die Massen möglichst dünnflüssig werden und Metall und Schlacke
vollständig trennen.

Man nimmt nun die Proben mit der Gabelkluft heraus und läs
auf dem Probenbleche erkalten oder giesst den Scherbeninhalt in die
Kreide ausgestrichenen Vertiefungen eines angewärmten Giessbl
Die Schlacke, welche ein glasiges, nicht erdiges Ansehen haben
wird zerschlagen und auf Bleikörner (Könige) durchsucht. L
schlägt man auf dem Ambos zu Würfeln mit stumpfen Ecken und K
zusammen. Dieselben sollen sich beim Hämmern nicht spröde
(dies deutet auf eine ungenügende Verschlackung). Ist dies der
und ist im Regulus Antimon oder Arsen zurückgeblieben, so mus
Neuem mit Blei angesotten werden.

Herstellung der Mischung. Die Menge Probirblei und B
mit welchen die Probe beschickt werden soll, ist je nach der Natu
Probesubstanz verschieden. Die genauesten Angaben darüber finde
bei Kerl „Metallurgische Probirkunst“, 2. Aufl., S. 301
Probirbuch S. 64.

Nach diesen Angaben müssen reine Bleiglanze mit der fün
sechsfachen, unreine Glanze und Bleisteine mit der acht- bis zwölf
Menge Probirblei angesotten werden. Kupfersteine und Erze ver
die 12- bis 18fache (steigend mit dem Kupfergehalte), zinkische K
und Nickelerze die 10- bis 20fache, Garkupfer, Bronze und Ar
die 20- bis 24fache, zinnhaltige Erze die 20- bis 30fache Blei
silberreiche Proben erheischen mehr Blei als silberarme. Die B
menge beträgt bei kiesigen Erzen, Bleierzen, Kupfererzen und H
producten 10 bis 20 Proc. des eingewogenen Probirgutes; sie
eisenreichen Substanzen und arsenikalischen Erzen auf 50 P
kischen auf 100 Proc., bei kobalt- und nickelhaltigen
Proc. der Einwage. Erfordert die Probe starken Boraxzusatz,

ı. die Hauptmasse desselben erst nach Beendigung der Ver-
;speriode in Papier gewickelt nachzusetzen, damit nicht durch
che Schlackenmenge die Oxydation zu frühe abgeschlossen
üsse. — Das Probirblei soll silberfrei oder sein Silbergehalt
ein; derselbe wird vom Gewichte des ausgebrachten Kornes
.

eiben (Cupellation). Um das Silber vom Blei zu trennen und
rhalten, bringt man die Bleikönige auf die aus Holz- und
sche gefertigten Capellen und oxydirt das Blei, welches von
en Capelle aufgesogen wird, während das Silber als weisses
.ckbleibt. Die Capellen müssen vorher angewärmt und dann
ffel durchgeglüht — abgeäthmet — werden.
bringt die Muffel auf helle Rothgluth und setzt die Bleikönige,
t der Backenkluft gefasst werden, in die gleichfalls glühenden
ein, schliesst dann die Muffel und steigert die Temperatur,
Proben rasch antreiben. Dieses ist eingetreten, wenn das Blei
er Oberfläche zu rauchen beginnt. Sobald dieses geschieht,
Zug des Muffelofens vermindert, die Muffelmündung geöffnet
dieselbe eine niedrige Kohle gelegt. Die einströmende Luft
as Blei zu oxydiren, welches wiederum den Sauerstoff auf die
nedlen Metalle überträgt und mit den Oxyden derselben in die
sht. Bei richtiger Temperatur erscheint die Capelle röthlich-
ıd das darin befindliche Metallbad gelbroth glühend. (Das
besitzt eine höhere Temperatur als die Capelle, weil es nicht
die Wärme nur durch den Muffelboden und die Strahlung von
lgewölbe erhält, sondern auch durch die Oxydation des Bleies.)
der Capelle aufsteigende Rauch muss lebhaft wirbeln; am
nde muss sich Federglätte ansetzen. Nach und nach werden die
lade entstehenden Glättaugen grösser. Man muss die Tempe-
stärken, damit das bleiarme Korn nicht vorzeitig erstarre.
Zuletzt verschwinden die Augen ganz, auf dem Korne zeigt
lebhaftes Regenbogenfarbenspiel (Farben dünner Blättchen);
es hört auf und das Korn erscheint ruhig und spiegelnd bei
Farbe (Blicken). Die Körner erstarren unter plötzlichem
n. Grössere Körner zeigen Neigung zu spratzen, d. h. den
Sauerstoff plötzlich frei zu geben, wodurch Silberverlust ent-
Man nimmt dieselben deshalb nicht sofort aus der Muffel,
im vorderen Theile derselben abkühlen, wobei der
n entweicht. Die Silberkörner werden mit der Korn-
Capellen genommen und mit der Kornbürste sorgfältig
sollen dann silberweiss und oben silberglänzend er-
elbliche Farbe ist, sofern sie nicht von einem grösseren
ührt, durch eine dünne Glätthaut verursacht. Die Probe
tändig abgeblickt und kann unten noch mit einem Blei-
in.

ben. Zu letzteren gehören Brandsilber, Amalgamir- und Extractions-
scheidemünzsilber mit 500 Tausendtheilen Feingehalt und weniger,
gen aus Bijouteriewerkstätten u. s. w. Um den Silbergehalt derselben
er Genauigkeit, welche das Probeverfahren gestattet, zu ermitteln,
es einer sorgfältigen Beobachtung der Temperatur und eines der
nensetzung der Legirung entsprechenden Bleizusatzes. Zu wenig
sst Kupfer in dem Korn zurück, zu viel Blei vergrössert den
erlust. Man sucht daher durch eine Vorprobe den Silbergehalt
rnd zu erfahren und berechnet nach dem Ausfalle derselben den
satz für die Hauptprobe. Als Vorprobe dient entweder eine
beprobe oder man beurtheilt den Silbergehalt nach der Farbe des
es. Legirungen von 950 Feingehalt werden mit der dreifachen,
von 900 mit der siebenfachen, von 800 mit der zehnfachen, von
ait der zwölffachen, von 600 mit der vierzehnfachen Menge Bleies
rieben; Legirungen mit noch geringerem Silbergehalte setzt man
echszehnfache Bleigewicht hinzu. Das Blei wird nicht als Kornblei,
rn in einem Stücke angewendet.

Als Ofen benutzt man einen kleinen Muffelofen, Feinproben- oder
ofen, welcher zwei, höchstens vier Capellen fasst und genauere
irung der Temperatur gestattet. Man setzt zuerst das Blei in die
thmeten hellglühenden Capellen, treibt rasch an und bringt dann
st der Backenkluft die in kleinen Skarnitzeln befindliche Legirung,
in das dampfende Metallbad. Dieses erfährt hierdurch eine momen-
Abkühlung; sobald die Oberfläche desselben wieder hellglühend er-
t, zieht man die Capellen nach der Muffelmündung vor, legt eine
ige Kohle vor dieselben und schliesst die Luftzüge des Ofens. Das
en geht bei richtiger Temperatur vor sich, wenn der Bleirauch
ft wirbelt, der Capellenrand rothbraun erscheint und Federglätte
itt. Gegen Ende öffnet man die Zuglöcher und schiebt die Capellen
k, um das Abblicken bei höherer Temperatur geschehen zu lassen.
hierbei auftretenden Erscheinungen sind bereits oben (S. 551) be-
eben; auch ist zu beachten, was dort über die Vorbeugung des
ens gesagt ist. Gut gerathene Proben sind halbkugelförmig,
glänzend mit Andeutung von krystallinischer Beschaffenheit an der
äche und lösen sich ziemlich leicht von der Capelle los.

Mit besonderer Sorgfalt ist eine richtige Durchschnittsprobe der
üfenden Legirung zu entnehmen. Legirungen von Silber und
erleiden beim Erstarren Trennungen in ärmere und reichere
und zwar pflegen Barren und Zaine der Münzlegirungen im
reicher an Silber zu sein, als aussen. Nur die Legirung Ag_3Cu_4
t sich nicht, dagegen macht sich diese Erscheinung noch
r bei Silber mit 997 Tausendstel Feingehalt. Man muss des-
Barren Aushiebproben verschiedenen Stellen entnehmen, um
n Silbergehalt des ganzen Stückes annähernd richtig zu er-
Dasselbe gilt natürlich nicht nur von Silberkupferlegirungen

Operation zu bestimmen. Da das Volhard'sche Verfahren häufig als Vorprobe für das Gay-Lussac'sche benutzt wird, so sei dasselbe hier auch an erster Stelle beschrieben.

α) Volhard's Silberprobe mittelst Rhodanammonium. Das Wichtigste über diese Probe ist bereits bei der Bestimmung des Kupfers mittelst einer Rhodanlösung von bekanntem Gehalte und Zurückmessen des Ueberschusses derselben mit Silberlösung (S. 486) dargelegt und auch die Bereitung der Normallösung und die Feststellung ihres Wirkungswerthes beschrieben worden.

Die Rhodanlösung muss frei von Chlor sein, wenigstens bis auf geringe Spuren. Durch einen erheblichen Chlorgehalt wird der Endpunkt der Analyse nicht mehr deutlich erkennbar, weil das gefällte Chlorsilber sich mit dem Eisenrhodanid umsetzt und die rothe Färbung der Lösung wieder verschwinden macht. Es ist daher die Verwendung des Rhodanammoniums statt des Rhodankaliums zu empfehlen, weil zur Darstellung des Ammoniumsalzes Substanzen dienen, welche völlig oder doch fast gänzlich chlorfrei zu sein pflegen. — Die zu titrirende Silberlösung darf ohne Nachtheil für die Genauigkeit der Bestimmung stark sauer sein; doch muss in diesem Falle eine reichlichere Menge Eisenoxydsalz zugesetzt werden, weil eine grössere Menge freier Säure die Färbung durch Eisenrhodanid abschwächt. Es ist daher nicht absolut nothwendig, stets mit gleichen Mengen Säure zu arbeiten, wohl aber ist es eine Bedingung für Erzielung übereinstimmender Ergebnisse, dass das Eisensalz in grossem Ueberschusse und stets nahezu in gleichem Verhältnisse zu der Gesammtmenge der Flüssigkeit angewendet werde. — Die Rhodanwasserstoffsäure wird durch Salpetrigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Salpetersäure in der Wärme oxydirt. Man muss daher die Salpetrigsäure durch Kochen austreiben und die Rhodanlösung nur zu der gut abgekühlten Probe fliessen lassen.

Ausführung. Man wägt von den auf Silber zu prüfenden Legirungen etwa 0,5 bis 1 g ab, löst dieselben mit 10 beziehentlich 20 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 und verdünnt die Lösung, nachdem die Salpetrigsäure vollständig ausgetrieben, mit etwa 200 ccm Wasser. Hierzu setzt man ungefähr 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun und giebt, wenn sich die Farbe des Eisenoxydsalzes bemerklich macht, noch ein wenig reine farblose Salpetersäure hinzu, wodurch die Farbe des Eisensalzes verschwindet.

Die Erscheinungen, welche bei der Titration mit Rhodanammonium auftreten, sind bereits früher (S. 486) geschildert worden.

Einfluss anderer Metalle auf die Bestimmung des Silbers. Das verarbeitete Silber pflegt stets Kupfer zu enthalten. Der Kupfergehalt einer Legirung darf bis zu 70 Proc. ansteigen, ohne dass diese Bestimmungsweise an Genauigkeit einbüsst.

Bei höheren Kupfergehalten ist jedoch die Endreaction nicht mehr scharf erkennbar, weil nach der Ausfällung des Silbers die Bildung

schwarzem Kupferrhodanid eintritt und deshalb die Flüssigkeit trübe, urchsichtig und missfarbig wird. Bei minder kupferhaltigen Probestanzen bewirkt die rothe Farbe des Eisenrhodanids in der ursprüngl blauen Lösung das Auftreten einer grünlichen Mischfarbe. Es rf nur geringer Uebung, um an derselben die Beendigung der Fällung derselben Sicherheit zu erkennen wie durch die Erscheinung der en Färbung. Wenn man durch tropfenweises Hinzusetzen einer ung von Silbernitrat, welche genau auf die Rhodanlösung gestellt ist, im Liter 10 g Silber enthält, die blaue Farbe der ursprünglichen ung eben wieder hervorgerufen hat, so kann man sich überzeugen, ein einziger Tropfen der Rhodanlösung einen deutlichen Umschlag Farbe bewirkt.

Bei der Bestimmung des Silbergehaltes in Legirungen mit mehr als Proc. Kupfer beseitigt man die oben berührte Schwierigkeit dadurch, man die Probe durch Zuwägen von reinem Silber auf einen geringeren ergehalt bringt. Man berechnet alsdann das Gewicht der aufenden Legirung so, dass die absolute Menge des im Probegewicht altenen Kupfers nicht mehr als 0,7 g beträgt ($p : 70 = 100 : x$; n p den ungefähren Kupfergehalt der Legirung in Procenten bezeichnet) ergänzt das berechnete Probegewicht durch zugewogenes Silber 1 g.

Für Lösungen, welche durch Kobalt- oder Nickelsalze stark get sind, gilt dasselbe, was oben über die Erkennung der Endreaction upferhaltigen Lösungen angeführt worden ist. Blei, Cadmium, llium, Wismuth, Arsen, Zink und Mangan sind ohne Einfluss die Bestimmung des Silbers mit Rhodansalz; ebenso lässt sich der ritt der Endreaction in Lösungen, welche durch Zinn- oder Antimond getrübt sind, mit unverminderter Deutlichkeit wahrnehmen.

Dagegen ist das Verfahren nicht anwendbar, wenn die Lösung eksilber oder Palladium enthält. Quecksilberoxydul und Queckroxyd gehen mit dem Rhodan vor dem Silber unter Bildung lösr Salze Verbindungen ein; das Palladium giebt in schwach sauren ngen einen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Rhodansalz oder in stark sauren Flüssign auflöst.

Die Rhodanlösung kann auch an die Stelle der Kochsalzlösung bei Gay-Lussac'schen Probe verwendet werden. Die Ausführung hieht dann genau so, wie bei dieser im Folgenden beschrieben wird, Normallösung und Zehntellösung. Das Ende der Analyse wird durch ärbung des zugesetzten Ferrisalzes angezeigt, doch kann man noch ebenso wie bei der Gay-Lussac'schen Probe durch Beobachder auftretenden Niederschläge bis zur Grenze der sichtbaren Fällung schreiten.

(Um das Rhodansilber aus den Rückständen von der Volhard'schen rprobe, welche neben Rhodansilber ungelöstes Gold und Platinmetalle,

r durch einen feinen Diamantstrich ersetzen kann. In der Regel ägt man sich, der Lösung annähernd die Stärke der Normallösung geben — und zwar dieselbe etwas schwächer zu machen — und t ihre Wirkung mittelst einer Lösung reinen Silbers fest. Meistens itet man grössere Mengen Kochsalzlösung (etwa 5 bis 10 Liter) auf al.

Von dieser Normallösung misst man 100 ccm mit der Pipette ab, gt dieselben in die geprüfte Literflasche und füllt mit destillirtem ser bis zur Marke auf. Man erhält so die $^1/_{10}$-Kochsalzlösung, welcher 1 ccm 1 mg Silber in Chlorsilber umwandelt. Die $^1/_{10}$-Silberung stellt man dar, indem man 1 g reines Silber in 5 ccm Salpeterre löst und die Lösung gleichfalls auf ein Liter verdünnt; 1 ccm desn entspricht 1 ccm der $^1/_{10}$-Kochsalzlösung.

(Chemischer Vorgang.) Durch die eingehende Untersuchung, welche der über Gay-Lussac's Methode angestellt und in einer ausichen Schrift [1]) veröffentlicht hat, weiss man, dass das Chlorsilber m bei der Umsetzung zwischen Silbernitrat und Chlornatrium entnden Natriumnitrat etwas löslich ist. So gering diese Löslichkeit so übt sie doch auf die Ausführung der Methode einen nicht zu chlässigenden Einfluss. Gesetzt, man habe genau 1 g chemisch s Silber ausgewogen, in Salpetersäure gelöst und mit 100 ccm Kochsung, welche ebenfalls genau 0,54202 g reines Chlornatrium enthält, t. Wäre Chlorsilber in der Flüssigkeit völlig unlöslich, so dürfte dem Klarschütteln durch $^1/_{10}$-Kochsalzlösung kein weiterer Niederg hervorgerufen werden. Der Versuch lehrt aber, dass noch eine ng eintritt und erst dann, wenn 0,5 ccm $^1/_{10}$-Kochsalzlösung zut sind, ein weiterer Tropfen keine neue Trübung in der klaren gkeit bewirkt. Man müsste also hieraus schliessen, dass entweder Kochsalzlösung zu schwach gewesen sei, um 1 g Silber vollständig llen, oder dass man statt genau 1 g Silber 1,0005 g in Lösung gehabe. Wenn man aber in einem Parallelversuche wiederum 1 g isch reines Silber mit 100 ccm Lösung, welche gerade die äquinte Menge Chlornatrium enthält, ausgefällt hat, und die geklärte gkeit mit $^1/_{10}$-Silberlösung versetzt, so entsteht ebenfalls ein Niederg von Chlorsilber von derselben Stärke wie der von $^1/_{10}$-Kochsalzg hervorgerufene, und es bedarf ebenso 0,5 ccm der $^1/_{10}$-Silberlösung, e Fällung zu beenden. Diese Erscheinung ist nur dadurch erklärbar, in der Lösung sowohl Silbernitrat als Chlornatrium vorhanden sein n und zwar in äquivalenten Mengen. Es ist nun in der That weisbar, dass sich das Chlorsilber in geringer Menge in den Nitraten Alkalien löst und in der Lösung sich mit denselben in einen Gleich-

---

[1]) Die Silberprobirmethode. Chemisch untersucht von G. J. Mulder. dem Holländischen übersetzt von Dr. Chr. Grimm. Leipzig 1859, Weber.

gewichtszustand setzt. Eine Lösung, aus welcher Silber durch der äquivalenten Menge Kochsalz ausgefällt worden ist, enth $n AgNO_3 + n NaCl + m NaNO_3$. Mulder nennt diesen Zust neutralen Punkt der Lösung, weil sich dieselbe jetzt gegen K lösung und Silberlösung gleich verhält, mit beiden gleich starke schläge erzeugt. Nachdem durch tropfenweisen Zusatz von $^1/_1$ salzlösung das Silber ausgefällt worden ist — die Grenze des si Niederschlages wird durch 0,5 ccm erreicht sein — enthält die $NaCl + (m + n) NaNO_3$. Beginnt man jetzt mit dem Zusa Zehntelsilberlösung, so wird wieder Fällung eintreten; wenn man derselben zugegeben hat, so wird die Lösung wieder auf dem n Punkte stehen, nach Zusatz von 1 ccm aber die äusserste Gre Fällbarkeit durch Silberlösung erreicht sein. Diese abwechselnde durch Kochsalz- und Silberlösung kann beliebig oft wiederholt so lange das Chlorsilber weiss ist. Die Löslichkeit des Chlors Natriumnitrat wächst sehr merklich mit der Temperatur, so d Temperaturerhöhung die Probe in doppeltem Sinne beeinflusst Ausdehnung des Volumens der Normallösung und durch Auflösu grösseren Menge Chlorsilbers.

Nach dem Vorhergehenden ist also etwas mehr als die äq Menge Kochsalz nothwendig, um ein bestimmtes Gewicht Silber salpetersauren Lösung bis zur Grenze des sichtbaren Niederschla zufällen, und zwar um so mehr, je mehr Chlorsilber aufgelöst ist. Dieser Umstand wird von Bedeutung, wenn man beim Titr Zehntelkochsalzlösung zu viel von dieser zugesetzt hat und den schuss mit Zehntelsilberlösung zurückmessen will, wie noch Gay- vorschreibt. Gesetzt, man habe auf Zusatz von 0,2 ccm Zehntelk lösung noch eine Trübung beobachtet, und dann nochmals 0,2 gegeben, worauf kein sichtbarer Niederschlag mehr erfolgt ist sollte nun erwarten, dass die Menge Zehntelsilberlösung, welche z werden muss, um bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlage langen, immer geringer sein müsse als 0,4 ccm, der Gesammtbe letzten beiden Zusätze von Kochsalzlösung. Man wird aber obigen Ausführungen verstehen, dass man, wenn man bei der Tem von 15° gearbeitet hat, noch einen vollen Cubikcentimeter meh setzen muss, weil die Lösung zuvor bis zur Grenze des sichtbaren schlages mit Chlornatrium versetzt worden war. Um diesen Betr um einen Tausendtheil, würde man den Silbergehalt der Probe zu finden, wenn man ohne Kenntniss des beschriebenen Verhaltens sammte Menge Zehntelsilberlösung, welche bis zum Aufhöre Niederschlages zugesetzt werden musste, von der verbrauchten K lösung abgezogen hätte. Man gelangt aber zu einem richtigen nisse, wenn man die mit Kochsalz übertitrirte Lösung sofort m 3 ccm Zehntelsilberlösung versetzt und darauf mit Zehntelkochsa die Grenze der sichtbaren Fällung aufsucht. Von der Summe

ten Kochsalzlösungsmengen wird die der Zehntelsilberlösung ab-
n.

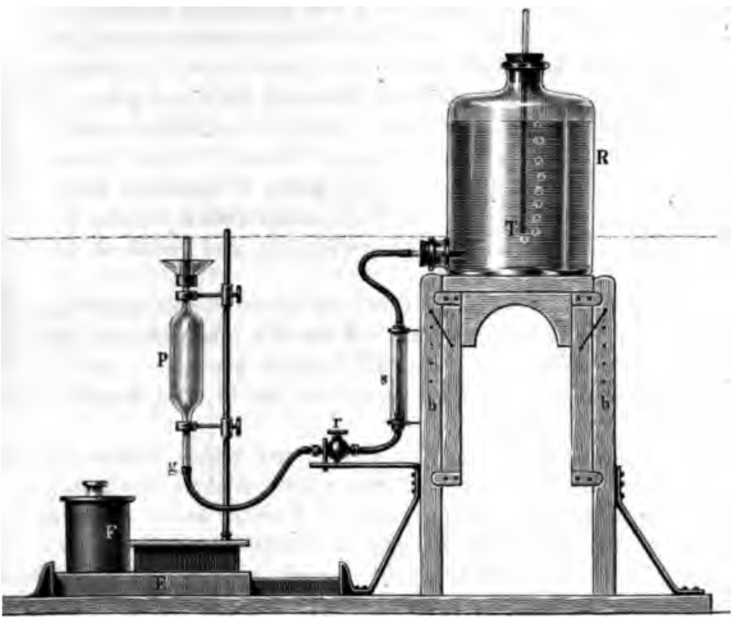
:ulder giebt drei Methoden an, welcher man sich bedienen kann, e Analyse zu beenden: 1) Man schlägt das Silber so lange mit alz nieder, bis man einen Niederschlag von eigenthümlicher Be-enheit beobachtet, den sogenannten Bestätigungsniederschlag. lbe tritt dann auf, wenn der neutrale Punkt erreicht ist, und das atriumnitrat gelöste Chlorsilber ausgeschieden wird. Er erscheint in äusserst fein vertheilter weisser Niederschlag, wohl zu unter-iden von aus gewöhnlicher Silberlösung abgeschiedenem Chlorsilber. untere Fläche desselben nimmt nach kurzem Stehen eine eigen-lich gebogene Gestalt an und ist durch eine helle Flüssigkeits-it von der im Uebrigen klaren Flüssigkeit getrennt. Um diesen kteristischen Niederschlag beobachten zu können, muss man zuletzt ehntelkochsalzlösung tropfenweise zugeben, die Flasche einige Zeit stehen lassen und einmal etwas hart aber flach auf den Boden ssen. Setzt man jedesmal nur zwei Tropfen zu, so kann man den tigungsniederschlag mehrmals nach einander mit stets abnehmender s hervorrufen. 2) Man fügt Kochsalzlösung hinzu, so lange man Niederschlag beobachtet, ohne auf seine Beschaffenheit besondere icht zu nehmen. Wenn der letzte Zusatz keine Fällung mehr rgerufen hat, so zieht man denselben nicht in Betracht und rechnet em vorletzten Zusatze nur die Hälfte zur verbrauchten Kochsalz-g. Will man nach diesem Verfahren sehr genaue Resultate ge-n, so darf man die Zehntellösung gegen Ende gleichfalls nur nweise zufliessen lassen. 3) Man sucht den neutralen Punkt der g zu treffen, bei welchem in der in zwei gleiche Theile getheilten gkeit durch Kochsalz und Silberlösung gleich starke Niederschläge rgerufen werden. Diese letztere Methode ist unabhängig von der ratur und das Resultat bedarf deswegen keiner Correctur.

(Titerstellung.) Um den Titer der Normalkochsalzlösung festzu-n, wägt man zweimal genau je 1 g chemisch reines Silber auf der rnwage ab, bringt dasselbe in die Probeflaschen, und löst in 5 bis Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 unter gelindem Erwärmen. lässt die Flaschen auf die Temperatur von 15° abkühlen, bringt ter die in einem Stativ feststehende Pipette und lässt aus der-genau 100 ccm der zu prüfenden Kochsalzlösung, welche gleich-ie Temperatur von 15° C. besitzen soll, einlaufen. Sobald der abreisst, entfernt man die Probeflaschen, damit keiner der nach-den Tropfen hineingelange, und schüttelt heftig, damit der Nieder-sich zusammenballe und die Lösung möglichst rasch sich kläre. völlig klaren Flüssigkeit der einen Flasche giebt man aus einer pette, welche in $^1/_{10}$ ccm abgetheilt ist, etwa 0,2 ccm der Zehntel-alzlösung mit der Vorsicht, dass die Lösung an der Wand der schief gehaltenen Flasche herabfliesse und lässt, wenn ein Nieder-

n den mannigfachen Apparaten, welche zur Aufbewahrung der flüssigkeit und zur Füllung und Entleerung der Pipette angegeben sind, sei hier nur der von Sire in Verbindung mit der Stas'schen beschrieben (Fig. 157).

ist der Behälter für Kochsalzlösung; durch den gut schliessenden geht eine Glasröhre *T*, deren unteres Ende in gleichem Niveau mit dem oberen Ende einer 100 ccm-Pipette nach Stas (*p*). Oeffnet en Hahn *r*, so fliesst die Flüssigkeit durch den kleinen Cylinder *s*, chem sich ein Thermometer befindet, zur Pipette und füllt dieselbe bis zur Spitze an. Sowohl die Flasche *R* als die Pipette *p* sind

Fig. 157.



geeignete Stative auf- und abwärts verstellbar. Ist die Pipette r obersten Spitze gefüllt (gewöhnlich stellt man den Apparat so lass einige Tropfen in das übergesteckte trichterförmige Gefäss iessen und die Flüssigkeit oben einen kleinen Meniscus bildet), so man den Hahn *r* zu, verschliesst die Pipette mit dem Zeigefinger nken Hand, nimmt den Gummischlauch unten bei *g* ab, führt mittles Schlittens *E* die Probeflasche *F* mit der Silberlösung unter die e und entleert dieselbe durch Wegziehen des Fingers.

Reagentien.) 1) Reines Kochsalz. Als solches kann man das Steinsalz — Sal gemmae — verwenden, aber nur solche Stücke, völlig durchsichtig und wasserhell sind. Aus gewöhnlichem Kochann man reines Natriumchlorid bereiten, wenn man die Lösung

rs von Kupfer, Blei u. a. auf elektrolytischem Wege möglich ist, i die Stromstärke so regulirt wird, dass zwar die Silberlösung, nicht die Kupferlösung zersetzt wird. Nach erfolgter Abscheidung des rs kann aus derselben Lösung das Kupfer elektrolytisch gefällt en.

Die elektrolytische Bestimmungsweise des Silbers ist gegenüber den riebenen volumetrischen Methoden, welche bei leichter Ausführbar- grösste Genauigkeit darbieten, bislang wenig in Aufnahme gekommen. n dieselbe auch einen Vorzug gegenüber der trockenen Probe inso- besitzt, als sie den Silbergehalt ohne Verlust durch Capellenraub geben vermag, so wird dieser Vorzug doch durch die Nothwendigkeit ndert, mit einem beträchtlichen Volumen von Lösungen zu arbeiten . bei nicht sehr reichen Bleierzen), wie auch durch die Schwierigkeit, Wägung grösserer Schalen, welche als Kathoden dienen, mit der- en Sicherheit und Genauigkeit auszuführen, welche die Wägung er Metallkörner auf der Feinkornwage gestattet und welche unbe- t gefordert werden muss.

Erzeugniss. Silber. Zur Prüfung des Silbers auf Reinheit man dasselbe in Salpetersäure, wobei kein Rückstand — Gold, Oxyde Zinns oder Antimons — bleiben darf. Die Lösung soll beim Ueber- gen mit Ammonhydroxyd klar bleiben und keine Färbung (Kupfer) n; die ammoniakalische Lösung darf nach Ausfällung des Silbers h Salzsäure keinen nicht zu verflüchtigenden Rückstand hinter- n. Ein durch Ammonhydroxyd entstehender weisser Niederschlag st auf Blei, Wismuth oder Quecksilber; der Rückstand, welcher nach llung des Silbers aus der ammoniakalischen Lösung und nach dem chtigen der Ammoniaksalze hinterbleibt, kann aus Zink und Cad- n bestehen.

Zum Nachweis der Verunreinigungen des Silbers löst man mässig eine grössere Menge desselben in Salpetersäure auf, filtrirt decantirt von einem ungelösten Rückstande, dampft die Lösung in Porcellanschale zur Trockne und schmilzt das Nitrat anhaltend auf Gasofen. Die Nitrate der dem Silber beigemengten Metalle werden tzt und hinterbleiben beim Auflösen der Schmelze in Wasser, theils xyde, theils metallisch, wie Platin und Platinmetalle. Das Platin selten gänzlich im Silber, wenn man auch zur Entdeckung desselben ere Gewichtsmengen Silber in Arbeit nehmen muss. Immerhin ent- n nach H. Rössler[1]) manche Blicksilber so viel Palladium, dass mit Salpetersäure gelbe Lösungen geben. Stas hat in französischem silber auch Eisen, Nickel und Spuren von Kobalt beobachtet. — sehr unvortheilhaftem Einfluss auf die Eigenschaften des Silbers ein, wenn auch nur sehr geringer Gehalt an Wismuth. Da sich

1) Liebig's Annalen, 180, 240.

dasselbe aus wismuthhaltigen Bleien beim Abtreiben in der Metallmasse anreichert und erst zuletzt aus dem Silber entfernt wird, so liegt die Gefahr dieser Verunreinigung nicht ferne.

Auch Selen wurde von H. Rössler[1]) und H. Debray[2]) im Silber beobachtet. Der letztere verfährt zur Entdeckung desselben auf folgende Weise. Er löst 100 g Silber in der Wärme in Salpetersäure vom specif. Gew. 1,3, trennt die Lösung von etwa ausgeschiedenem Golde und fällt das Silber mit Salzsäure. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung dampft er auf dem Wasserbade zur Trockne, kocht den Rückstand einige Zeit mit Salzsäure, um die Selensäure zu Selenigsäure zu reduciren und weist dieselbe sodann mit Schwefligsäure nach.

Ein geringer Schwefelgehalt des Silbers wird durch Behandlung des Silbers im Chlorstrome nachgewiesen.

Um silberähnliche Legirungen von Silber zu unterscheiden, reibt man dieselben auf dem Probirsteine und benetzt die Striche mit Salpetersäure. Wenn dieselben ohne Trübung verschwinden, bringt man auf die nasse Stelle etwas Salzsäure, welche durch eine käsige Trübung oder bei sehr schwacher Versilberung durch einen öligen Schimmer die Gegenwart von Silber anzeigt.

Versilberte Waaren zeigen nach dem Betupfen mit einer Mischung gleicher Theile Kaliumbichromat und reiner Salpetersäure vom specif. Gew. 1,25 einen rothen Fleck. — Zur Erkennung einer leichten Versilberung soll man nach Finkener den mit Alkohol und Aether gereinigten Gegenstand mit einem Tropfen einer [illegible] 1,5 procentigen Lösung von Zweifach-Schwefelnatrium betupfen. Nach einer Einwirkung von 10 Minuten spült man den Tropfen mit Wasser weg. Ist der Gegenstand versilbert, so hat der Tropfen einen vol[illegible] runden, stahlgrauen Fleck erzeugt. Andere weisse Metalle und Legirungen, mit Ausnahme des verquickten Kupfers geben bei gleicher Behandlung diese Erscheinung nicht; es tritt höchstens am Rande des Tropfens ein Ring auf. Das verquickte Kupfer wird durch einen Tropfen Schwefelnatrium schneller gefärbt und matter schwarz als Silber. Die Probe ist so empfindlich, dass der Fleck auch bei einer so dünnen Versilberung bewirkt wird, dass unter derselben die ursprüngliche Farbe des Gegenstandes durchscheint. Zur Bereitung des Zweifach-Schwefelnatriums werden 30 g krystallisirtes Schwefelnatrium, 10 ccm Wasser und 4,2 g Schwefelblumen etwa 10 Minuten zum Kochen erhitzt und nach erfolgter Lösung des Schwefels auf 1 Liter verdünnt.

Silberlegirungen. *Silber und Kupfer.* Karmarsch[3]) ermittelt in Silberkupferlegirungen, wie z. B. Münzen, das Legirungs-

---

[1]) A. a. O.
[2]) Compt. rend. **82**, 1156.
[3]) Dingler, pol. Journ. **224**, 565.

ältniss aus dem Volumgewicht der Legirung nach der Formel $\frac{8,833}{6474} = n$, in welcher L das Volumgewicht bedeutet. Die Methode lert eine sehr scharfe Bestimmung des specifischen Gewichts der ung.

Der Kupfergehalt einer solchen Legirung wird nach Ausfällung des s mit Salzsäure nach einer der früher beschriebenen Methoden im te ermittelt.

Silber und Gold. Siehe S. 575 ff.

Silber und Quecksilber (Amalgam). Man bestimmt das silber aus dem Glühverluste und das Silber im geglühten Rückstande Volhard. Oder man löst die Legirung in starker Salpetersäure, t unter Erhitzen bis zum Sieden und fällt aus der kalten und veren Lösung das Silber durch Chlorwasserstoffsäure, welche nicht in em Ueberschusse zugegeben werden soll. Da das Silberchlorid basisches Quecksilbernitrat eingeschlossen enthält, so giesst man berstehende Flüssigkeit ab und erhitzt das Silberchlorid mit etwas iure und Salpetersäure, verdünnt und filtrirt. Aus dem Filtrate let man das Quecksilber nach S. 632 ab.

Silber und Blei. Die beiden Metalle werden aus stark veren salpetersauren Lösungen durch Salzsäure getrennt und das Chloranhaltend ausgewaschen. Besser eignet sich zur Trennung das lten der beiden Metalle gegen Cyankalium. Man neutralisirt die tersaure Lösung nahezu mit Natriumcarbonat und versetzt mit kalium im Ueberschusse. Das Silber geht als Doppelsalz in Lösung, end Blei ungelöst hinterbleibt. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Salsäure gelöst und in Sulfat verwandelt. Aus dem Filtrate scheidet das Cyansilber mit stark verdünnter Salpetersäure aus und wägt tweder auf getrocknetem Filter oder löst es in stärkerer Salpeter- und titrirt.

Um sehr kleine Mengen Blei im Silber zu bestimmen, bedienen sich liot und F. H. Storer[1]) folgenden Verfahrens: Die kalte Lösung itrate wird mit Ammonhydroxyd übersättigt, der Niederschlag r in Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade erwärmt und lmiak gefällt. Das Chlorblei wird, neben einer geringen Menge silber, durch das Ammoniumnitrat in Lösung erhalten. Das Filtrat Chlorsilber wird in einer Porcellanschale stark eingedampft und in einem grösseren Becherglase oder in einer Kochflasche erhitzt, bis tliches Ammoniumnitrat zersetzt ist. Der Rückstand wird mit heissem er und etwas Salpetersäure in eine Porcellanschale gespült und mit m Ueberschusse von bleifreier Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die Schwefelsäure völlig ausgetrieben ist. Letzteres ist nöthig, um

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 389.

etwa vorhandenes Goldsalz zu zersetzen. Der Rückstand wird zur Tren-nung des beigemengten Kupfersulfats mit Wasser behandelt, sodann mit etwas Schwefelsäure stehen gelassen, nach 48 Stunden wird der Absatz von Bleisulfat und metallischem Gold auf einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Alkohol ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlage wird mit einer Lösung von reinem Mononatriumcarbonat zwei Tage digerirt, nach Entfernung der Lösung mit Salpetersäure behandelt und das Blei in der Lösung durch Ein-dampfen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt. Zur Controle kann man auch in der Lösung des Natriumcarbonats, welches zur Digestion gedient hat, eine Schwefelsäurebestimmung vornehmen.

6) Gold.

Uebersicht. Da Gold ein fast steter Begleiter des Silbers in silberhaltigen Erzen ist und bei den Schmelzprocessen gemeinsam mit dem Silber und mit demselben legirt gewonnen wird, so sind alle trockenen Proben, welche den Gehalt des Erzes an Silber ergeben, zugleich auch Proben auf Gold; es erübrigt zuletzt nur die Scheidung der beiden Edel-metalle.

Dieselben Methoden finden auch Anwendung auf die Werthbestim-mung Gold führender Sande, Quarze und Kiese; doch bestehen außer-dem besondere Probeverfahren, um den Goldgehalt der letztgenannten Rohstoffe zu ermitteln. Der hohe Werth, welchen dieses Metall besitzt, bringt es mit sich, dass noch geringere Mengen als beim Silber berück-sichtigt und mit Genauigkeit bestimmt werden müssen, und dass auch der Feingehalt des Erzeugnisses selbst und der Legirungen mit grosser Sorgfalt zu prüfen ist.

Rohstoff und **Betrieb. Prüfung von goldhaltigen Kiesen, Quarzen, Abbränden.** *Uebersicht.* An Orten, wo goldhaltige Quarze und Kiese gewonnen werden, sucht man sich durch eine rohe Annäherungs-probe von der Gewinnungswürdigkeit des Rohmaterials zu überzeugen oder über die zu erhoffende Ausbeute an Mühlgold einen Anhalt zu gewinnen. Es sind zu diesem Behufe Verwaschungsproben und Amalgamationsproben im Gebrauche, über welche Kerl's Probir-kunde, 2. Auflage, S. 354 ff. Näheres berichtet.

Qualitativer Nachweis des Goldes. Ein Verfahren, die Anwesenheit von Gold in Kiesen qualitativ nachzuweisen, ist von Lewis Thompson[1]) angegeben. In einen Tiegel oder eine Tasse von Porcellan bringt man einige Tropfen Quecksilber und legt dann ein durch-bohrtes Kartenblatt in die Schale, so dass es in der halben Tiefe

[1]) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, 3, 493.

ingt ist. Auf die Durchbohrung giebt man ein Stückchen des zu suchenden frisch gebrochenen Kieses und nähert das Kartenblatt it dem Quecksilber, dass der Kies sich nur noch in geringer Entng von demselben befindet. Man stellt nun das Gefäss etwa eine Stunde lang an einen warmen Ort und betrachtet dann die Ober- des Kieses mit der Loupe. Finden sich Goldtheilchen in dem , so werden diese eine weisse Farbe angenommen haben. Reibt die Oberfläche mit einem Pinsel oder einem Federbarte, so erscheint old spiegelglänzend, während der übrige Kies unverändert ist.

Bestimmung des Goldes. a) Ansiedeprobe. Dieselbe t sich für Schwefel- und Arsenkiese, überhaupt für Golderze jeder für die Ausführung gelten dieselben Vorschriften, welche beim r S. 549 gegeben sind. Die Grösse der Einwage wird durch die haltigkeit des Probematerials bedingt. Weil der hohe Preis des es noch sehr arme Erze gewinnungswürdig macht, so wägt man grosse Anzahl Proben (20 und mehr, jede zu 2,5 bis 5 g) ein, siedet lben an, verschlackt mehrere der erhaltenen Bleikönige zusammen concentrirt dieselben schliesslich zu einem Könige, welcher dann trieben wird. Man wählt die Zahl der Proben so, dass das resulti- Gold-Silberkorn nicht unter 0,05 g wiege; dasselbe muss auf em Wege geschieden werden.

b) Tuten- oder Tiegelschmelzprobe. Dieselbe wird mit eil gewählt, wenn man ärmere, erdige oder oxydische Erze, wie uarze, goldhaltige Brauneisensteine, Schlacken und Krätzen (nament- solche, welche Kohle enthalten) zu probiren hat. Goldhaltige fel-, Arsen- und Antimonverbindungen müssen für die Tiegel- lzprobe zuvor geröstet werden. Dies geschieht entweder auf Röst- ben in der Muffel oder bei ganz armen Geschicken in Posten von is 1 kg auf einem Eisenbleche mit aufgebogenen Rändern, welches Röthel oder Kreide überstrichen ist und über einem Windofen erhitzt Plattner röstete 500 g goldarme Kiese auf die beschriebene Art, ikte das Röstgut mit 500 g völlig goldfreiem, feingekörntem Probir- nd den nöthigen Verschlackungsmitteln (125 g schwarzem Fluss 125 bis 250 g Glas) und schmolz das Gemenge im bedeckten hessischen zwei Stunden im Windofenfeuer. Das gewonnene silber- und gold- e Blei wurde zerschnitten, sammt den ausgeschiedenen Steintheil- — von nicht völlig abgerösteten Schwefelmetallen stammend — Ansiedescherben vertheilt und in der Muffel verschlackt; die Blei- e wurden vereinigt und auf der Capelle abgetrieben.

Von reicheren Goldquarzen mengt man nach Kerl 50 g mit 100 120 g Glätte (120 bis 150 g reinem Bleiweiss) und 6 bis 8 g Kohlen- r und schmilzt das Ganze, mit 70 g wasserfreier Soda gemischt, in glattwandigen Tiegel in starkem Windofenfeuer etwa eine halbe de lang. Von goldarmen Sanden (Flusssanden) werden Mengen bis

ı Schwefelmetallen Schwefelwasserstoff, welcher das schon gebildete hlorid wieder in Schwefelgold umwandelt und Verluste verursacht. — rösserer Silbergehalt der Erze ist dem vollständigen Ausbringen oldes hinderlich, weil auch Chlorsilber entsteht, welches das Gold llt.

Ist die Menge des ausgezogenen und gefällten Goldes sehr gering, t es empfehlenswerth, das Abtreiben desselben vor dem Löthrohre nehmen. (Siehe Plattner, Löthrohrprobirkunst, herausgegeben von ter, 5. Auflage, S. 537.)

II. Verfahren. Reine Kiese oder sehr kiesige Erze und geschwefelte nproducte (Rohsteine etc.), welche wenig Silber, aber einen Goldt nicht unter 0,1 Proc. besitzen, probirt man nach Plattner[1]) folgendem Verfahren. 10 bis 15 g der feingeriebenen Probe werden Zusatz von kohliger Substanz auf Röstscherben völlig abgeröstet, ass kein Geruch von Schwefligsäure sich mehr entwickelt. Zur rheit wird die geröstete Probe zerrieben und nochmals unter Luftt und Umrühren mit eisernem Spatel erhitzt. Das todtgeröstete gut wird in einer Porcellanschale mit starker Salzsäure unter gem Erwärmen behandelt, bis alle Oxyde sich lösen und dann auf Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in der ie mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, um die hen Chloride von dem Golde, dem Chlorsilber und den unlöslichen ı zu trennen; vorher hat man eine Lösung von Eisenvitriol hinzurt, damit durch die Einwirkung von Salzsäure auf etwa vorhandenes anoxyd keine Chlorentwickelung und damit eine Lösung des Goldes ten kann. Nachdem ein Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man lare Lösung ab, giebt den gesammten Rückstand auf ein Filter, ıt aus und trocknet. Das verkohlte Filter sammt Inhalt wird mit s 30 g Probirblei angesotten und das Werkblei auf Korn abgetrieben. ilt das Erz auch Silber, so befindet sich dasselbe als Chlorsilber im stande und wird mit dem Golde legirt erhalten.

Die Scheidung von Gold und Silber in den ausgebrachten ern geschieht durch Salpetersäure. Damit dieselbe eine vollkommene st es erforderlich, dass das Silber mindestens die dreifache Menge Goldes betrage. Ueber das Mengenverhältniss der beiden belehrt eder schon die Farbe, oder das Verhalten des Korns beim Erwärmen Salpetersäure. Zerfällt das ausgeplattete Korn, wenn es mit Säure specif. Gew. 1,19 im Porcellanschälchen erwärmt wird, so ist Silber Ueberschusse vorhanden. Man kocht dann so lange, bis die Entkelung rother Dämpfe aufgehört hat, decantirt die Lösung von dem schwärzliches Pulver ausgeschiedenem Golde mit aller Vorsicht, um lusten vorzubeugen, wäscht mehrmals mit kochendem Wasser, trocknet glüht stark in dem Schälchen oder einem Thontiegelchen. Das aus-

[1]) Löthrohrprobirkunst, 5. Aufl., bearbeitet von Prof. Dr. Th. Richter, S. 536.

geschiedene Gold schwindet dadurch beträchtlich und frittet zusammen; es wird auf der Kornwage ausgewogen. — Zerfällt das Plättchen nicht, so ist dadurch angezeigt, dass Silber und Gold im Korne entweder im Verhältnisse von 1:3 stehen, oder dass der Goldgehalt noch höher sei. In diesem Falle wird das Plättchen, nachdem man es mit Wasser gewaschen und getrocknet hat, mit der dreifachen Menge Silber in ein Bleiblech gewickelt und auf der Capelle abgetrieben; das ausgeplattete Korn wird mit Salpetersäure (specif. Gew. 1,19) behandelt. (Siehe unten, Scheidung durch die Quart.)

Auch in den eigentlichen Golderzen (Tellurgold, Goldquarz) pflegt das Gold von Silber begleitet zu sein, aber in den daraus erhaltenen Metallkörnern zu überwiegen; die Körner aus güldischen Silbererzen enthalten dagegen Gold meist nur in untergeordneten Gewichtsmengen.

Goldhaltige Legirungen. (Goldscheidung.) Uebersicht. Die gewöhnlichsten Legirungen, in welchen das Gold im Handel und im Gebrauche vorkommt, sind die mit Silber, Kupfer, Quecksilber und Blei. Um den Goldgehalt derselben zu ermitteln, werden die begleitenden unedlen Metalle mit Blei abgetrieben und das güldische Silberkorn oder silberhaltige Goldkorn mit Säure, gewöhnlich Salpetersäure, geschieden. Damit das Silber aus dem Golde vollständig ausgelöst werde, muss sein Gewicht mindestens das $2^1/_2$- oder 3fache des Goldes betragen; bei diesem Verhältnisse der beiden Metalle bleibt das Gold in zusammenhängender Form zurück. Ist in der Legirung das Verhältniss des Silbers zum Gold kleiner als 2,5:1, so muss durch zugewogenes Silber dieses Verhältniss hergestellt werden. Es bedarf sonach einer Vorprobe, um über das zwischen dem Gold- und Silbergehalte der Legirung bestehende Verhältniss Aufschluss zu erhalten. Nur bei den Münzen ist eine solche Vorprobe unnöthig, weil ihr Goldgehalt gesetzlich festgestellt ist, und sie nur mit Kupfer legirt sind.

Als Vorprobe dient bei kupferfreien Gold-Silber-Legirungen die Schätzung nach der Farbe der Legirung. Man bedient sich zum Vergleiche einer Reihe Musterkörner von bestimmtem Gehalte, welche in den Vertiefungen eines passenden Etuis aufbewahrt werden, oder man vergleicht den Strich, welchen die Legirung auf dem Probirsteine giebt, mit dem Striche einer Anzahl Probirnadeln von bekanntem Legirungsverhältnisse. Die sicherste Vorprobe ist, die Legirung (0,250 g) mit der dreifachen Menge Silber und der drei- bis vierfachen Menge Bleies bei kupferfreien Mischungen, mit der 32fachen Menge Bleies bei kupferhaltigen, auf der Capelle abzutreiben und das erhaltene Korn nach dem Ausplatten mit Salpetersäure zu scheiden. Man verfährt dabei, wie oben beschrieben worden ist, und wägt das in zusammenhängendem ... pulverigem Zustande erhaltene Gold; das Gewicht desselben von ... der angewandten Legirung abgezogen, ergiebt den Silber... kupferhaltigen Legirungen wägt man das beim Abtreib...

ıe Gold-Silberkorn; die Differenz zwischen dem Gewichte desselben n der eingewogenen Legirung und Silber zeigt den Kupfergehalt ;irung (einschliesslich des Silberverlustes durch Capellenraub) an.

ıllchenprobe, Scheidung durch die Quart. Ist durch probe dargethan, dass das Gewicht des Silbers in der Legirung ı Dreifache des Goldes oder noch weniger beträgt, so erfolgt die lung des Goldgehaltes durch die seit langer Zeit übliche Quar- welche durch die Arbeiten von Kandelhardt vervollkommnet ist. Nach den Vorschriften desselben werden auch die Proben tschen Münzen ausgeführt.

ı Legirungen werden entweder granulirt oder ausgeplattet und itten eingewogen. Hat man die Probe mit Goldsilberkörnern vor- en, welche beim Probiren von Erzen oder Gekrätzen erhalten sind, so wähle man nur die fehlerlosen (nicht mit Bleisack ver- etc.) aus. — Man wäge zur Probe 0,250 g doppelt und jedesmal mschalen ein; liegen Aushiebe von unten und oben vor, so nimmt :50 g von jedem. (Für Goldproben gilt als Einheit des Gewichtes g in 1000 Theile getheilt; 0,250 g sind sonach 500 Tausendtheile birgewichtes.) Die Probirwage muss bei dieser Belastung min- noch 0,1 mg durch deutlichen Ausschlag zu erkennen geben. Nach gebnisse der Vorprobe berechnet man diejenige Menge Silber, cher die Legirung beschickt werden muss, damit im resultiren- allkorne das Silber die $2^1/_2$fache Menge des Goldes betrage; man eselbe zu der Legirung in ein kleines Skarnitzel aus Bleiblech nnstem Briefpapier. Das Silber muss goldfrei sein und wird am ıten in der Form kleiner Granalien angewendet. Zur Aufnahme ₂wogenen Proben dient ein Brett mit quadratischen Vertiefungen. ıbirblei wird nicht gekörnt, sondern in ganzen Stücken ange- Die Menge desselben, welche zur Beschickung gewählt werden ıt von der Zusammensetzung der Legirung abhängig; denn das ässt sich aus seiner Verbindung mit dem Golde weit schwieriger en, als aus der Legirung mit Silber und es bedarf stärkerer gen, um diesen Widerstand zu überwinden. Man beschickt feines t acht Bleischweren [1]) (d. i. der achtfachen Menge Blei); Gold- ;girungen:

it	980	bis	920	Tausendtheilen	mit	12 Bleischweren	(3 g)
,	920	„	875	„	„	16 „	(4 „)
,	875	„	750	„	„	20 „	(5 „)
,	750	„	600	„	„	24 „	(6 „)
,	600	„	350	„	„	28 „	(7 „)
,	350	„	0	„	„	32 „	(8 „)

m Abtreiben der Goldlegirungen eignet sich am besten der ınte Pariser Ofen. Man bringt denselben auf möglichst hohe

[1]) liehe Kerl, 2. Auflage, 396.

Golde ab, trocknet die Tiegel über einer heissen Platte und
e im hinteren Theile der Muffel oder über der Lampe zur Gelb-
durch die Röllchen sintern, an Volumen bedeutend schwinden
Farbe des Goldes und matten Glanz annehmen. Man wägt die
bis auf 0,1 mg ($^2/_{10}$ Tausendtheile) aus. Probe und Gegenprobe
nau übereinstimmend gefunden werden, wenn sie nicht von
enen Aushieben genommen sind.

dieser Probe entsteht ein Goldverlust beim Abtreiben theils
ellenraub, theils durch Verflüchtigen von Gold, welcher mit der
s Bleies, indirect aber mit der Menge des Kupfers steigt. Der-
ferner abhängig von der Grösse des Goldkornes, indem grössere
ringere Verluste erleiden, und von dem Verhältnisse des Silbers
le, weil ein grösserer Silbergehalt einen wachsenden Schutz
s bildet. Diese Goldverluste werden zum Theil ausgeglichen
dass das Gold etwas Silber zurückhält. Dieser Silberrückhalt
icht unter allen Umständen ein gleicher und vermag bisweilen
erlust bedeutend zu übersteigen, so z. B. wenn das Silber mehr
$^1/_2$ fache des Goldes beträgt oder wenn man nicht so scharf
wie die Vorschrift von Kandelhardt verlangt.

geringer Platingehalt macht das Korn rauh und krystallinisch,
tigt aber das Resultat nicht, da Platin mit dem Silber durch
ure gelöst wird. Grösserer Platingehalt bedingt graue Farbe
und ertheilt auch dem Goldröllchen eine gelbgraue Färbung.
in solchem Falle das Gold mehrmals mit dem dreifachen Silber-
und etwas Blei abtreiben und beim Scheiden etwas länger mit
ure kochen, bis das Goldröllchen ein constantes Gewicht ange-
hat. — Iridium und Rhodium geben sich durch schwarze
uf dem Goldsilberkorne und den Röllchen zu erkennen. Löst
Gold in Königswasser, so bleibt das Iridium zurück und wird
Filter gesammelt und bestimmt.

erkennt aus dem Vorhergehenden, dass die Goldprobe der
und Schärfe entbehrt, welche der Silberprobe in so hohem
en ist. Die Ergebnisse derselben sind nur dann übereinstimmend
einander vergleichbar, wenn sie nach einem, bis in das Kleinste
n Verfahren gewonnen sind. Deshalb bedarf es auch einer
kunft zur Feststellung der Bedingungen, unter welchen die Probe
lsprobe gültig sein soll.

das Auskochen der Röllchen zu einer bequemeren und weniger
den Arbeit zu machen, ist für Laboratorien, in welchen viele
n zu gleicher Zeit zu machen sind, von Johnson, Matthey
p. in London ein Platinapparat construirt worden, von welchem
Aufl., S. 374) und Balling (Probirkunde S. 345) Abbildungen
hreibung bieten.

der Salpetersäure kann auch concentrirte Schwefelsäure zum
verwendet werden. Man muss alsdann dem ersten Auskochen

Balling's Verfahren zur Goldscheidung. v. Jüptner[1]) vorgeschlagen, die Scheidung des Goldes aus Legirungen statt durch urtation dadurch zu bewirken, dass man die Legirung mit Zink zusammenmilzt und den Regulus mit Salpetersäure behandelt, wodurch Silber l Kupfer vollständig gelöst werden und reines Gold in Staubform ickbleibt. Balling[2]) veränderte dieses Verfahren in passender Weise urch, dass er statt des Zinkes das leichter schmelzbare Cadmium andte. 0,250 g der Legirung (in doppelter Einwage) werden im ellantiegel unter einer Decke von Cyankalium über der Weinflamme oder der eines Bunsenbrenners mit Cadmium zusammenhmolzen. Die Vereinigung vollzieht sich leicht und kann im offenen el beobachtet werden. Man erhitzt dann noch kurze Zeit, lässt erm, legt den Tiegel in eine Schale mit Wasser, welches das Cyanum rasch löst, spült das Metallkorn mit Wasser ab und bringt es in ioldsolutionskölbchen, um es zuerst eine Stunde lang mit Salpetersäure specif. Gew. 1,20 und dann noch zweimal zehn Minuten mit solcher specif. Gew. 1,3 auszukochen. Beträgt die Menge der fremden Metalle er und Cadmium oder Kupfer und Cadmium) das $2^1/_2$ fache vom icht des Goldes, so erhält man letzteres in zusammenhängender a als Regulus und frei von Silber und Kupfer. Nachdem man die tlösungen decantirt und das Kölbchen ausgespült hat, bringt man Gold auf die bereits beschriebene Art in einen Porcellantiegel zum knen und Glühen. Hat man mit einer grösseren Menge Cadmium t, so erhält man einen ductilen Regulus, aus welchem, wenn er ausittet wird, das Cadmium leichter auszulösen ist; man erhält aber dann förmiges Gold. — Mit dieser Goldprobe lässt sich eine Bestimmung Silbergehaltes der Legirung verbinden, wenn man die abgegossenen ngen vereint mit den Waschwassern mit Rhodanlösung titrirt.

Wählt man bei Balling's Probe das Legirungsverhältniss so, dass nium und die fremden Metalle nur das $2^1/_2$ fache Gewicht des es betragen, so erhält man eine nicht streckbare Legirung, welche für die vollständige Scheidung mit Salpetersäure sehr ungünstige lt besitzt. Je kupferreicher die Legirungen sind, desto mehr wird r Umstand sich geltend machen. Die Probe ist nicht Handelsprobe.

Nachweis geringer Mengen Gold. Nach Skey röstet man die substanz todt, schüttelt sie mit einer alkoholischen Jodlösung und dieselbe von Streifen Filtrirpapiers aufsaugen, die man trocknet verascht. Ein Goldgehalt der Substanz giebt sich durch Purpurs der Asche kund. Man kann auch das Gold durch Bromwasser ehmen, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade concentriren und Zinnchlorür versetzen; die Gegenwart des Goldes wird sich durch Purpurfarbe der Lösung zu erkennen geben.

Nachweis des Goldgehaltes in Schwefelkiesen, s. S. 572.

[1]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 18, 104. — [2]) Ebend. 19, 200.

ridlösung, so entsteht ein schwarzer Fleck, während ächtes Gold t verändert wird. Auch schwach vergoldete Gegenstände, auf wel der Goldüberzug nur eine 0,000016 mm dicke Schicht bildet, bleiben Betupfen mit Kupferchlorid fleckenlos [1]). — Zur Erkennung sehr hter Vergoldungen giebt Finkener folgende Vorschrift: Man spritze Gegenstand, welchen man zwischen einer Federzange gefasst hält, Alkohol und gleich hinterher mit Aether ab, lege die Probe eine nte auf Fliesspapier und dann in ein durch Ausspülen mit Alkohol Aether gereinigtes, trockenes Reagensglas. Je nach dem Gewichte Stückes, welches 0,1 bis 1,5 g betragen kann, übergiesst man es mit bis 10 ccm chlorfreier Salpetersäure vom specif. Gew. 1,3. Bleibt Säure klar, so lässt man das Stück sich lösen; wird die Säure hig, so giesst man dieselbe sofort in ein anderes reines, trockenes gensglas. War das Stück vergoldet, so sieht man in der Flüssigkeit, nders auf der Oberfläche und am Boden, Goldflitterchen. Die Me weist noch 0,01 mg Gold auf einer Fläche von 2 qcm deutlich nach. Lösungen von Goldchlorid oder Silbernitrat werden durch unächtes ausgefällt und geben daher zu Fleckenbildung Anlass.

7) Zink.

Uebersicht. Ist der Hüttenbetrieb auf ein oxydisches Zinkerz — Galmei, Kieselzinkerz, Rothzinkerz, Franklinit — gegründet, so ist ler technischen Probe der Zinkgehalt des Erzes meistens allein zu ksichtigen. Wird Blende auf Zink verhüttet, so ist auch der efelgehalt derselben zu ermitteln, da viele Betriebe gegenwärtig die vom Blenderösten auf Schwefelsäure verarbeiten. Auch der Schwefel- lt des Röstgutes wird zur Controle der Röstarbeit einer Probe rworfen. Da Blende sehr häufig mit anderen Schwefelerzen gemein- gebrochen wird, so ist die Untersuchung auch auf die Basen der- n auszudehnen, namentlich aber ein Silber- oder Goldgehalt zu ksichtigen. — Im Producte werden sich die das Zink im Erze itenden Metalle wiederfinden; es ist deshalb bei der Untersuchung Ietalles auf Reinheit vorzugsweise nach diesen Begleitern zu forschen. bei der Zinkdestillation gewonnenes Nebenproduct, der Zinkstaub, nkt seinen Werth dem Gehalte an metallischem, nicht oxydirtem ; zur Ermittelung desselben sind besondere Methoden im Gebrauch.

Rohstoff und Betrieb. Bestimmung der flüchtigen Bestand- im Galmei (d. i. Kohlendioxyd im Zinkspath oder edlem Galmei, er im Kieselgalmei). Eine abgewogene Menge des fein zerriebenen

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 3, 492.

[b) Schwefelnatriumlösung und Indicator.] Man übersättigt ein emessenes Volumen kohlensäurefreier Natronlauge mit Schwefelwasser-gas und mischt es darauf mit dem gleichen Volumen derselben Natron-ge. Die Lösung wird so weit verdünnt, dass 1 ccm derselben etwa g Zink niederschlägt. Das Ende der Fällung machte Schaffner urch sichtbar, dass er die Zinklösung mit Eisenoxydhydrat versetzte, ches erst dann, wenn sämmtliches Zink als Schwefelzink ausgefällt dauernd in Schwefeleisen übergeführt wird, wodurch die Flüssigkeit braune bis schwärzliche Färbung annimmt. Um bei jeder Titrirung nahezu gleiche Menge des Indicators anzuwenden, bereitet man sich Thum[1]) eine salzsaure Lösung von 3 g Eisen, welche man mit etersäure oxydirt und auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung t man kurz vor jedesmaligem Gebrauche einen bis zwei Tropfen in n Cubikcentimeter concentrirter Ammoniaklösung und lässt einige enblicke stehen, damit der Niederschlag sich verdichte, ehe man ihn Zinklösung beimischt.

Zur Titerstellung der Natriumsulfidlösung misst man 30 bis m der Zinklösung in ein Becherglas, versetzt mit Ammoniak, bis anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, verdünnt auf bis 500 ccm, giebt das in Ammoniak suspendirte Eisenhydroxyd u und lässt aus der Quetschhahnbürette unter fortgesetztem Um-en mit dem Glasstabe Schwefelnatriumlösung zufliessen, bis die Ränder Eisenhydroxydflocken einen dunkelbraunen Farbenton angenommen n, dessen Intensität man auch bei den Analysen als Endpunkt zu iehen strebt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man um so mehr wefelnatriumlösung gebraucht, um den gewünschten Farbenton hervor-ufen, je grösser das Volumen der zu titrirenden Lösung ist. In Vieille ntagne pflegt man daher die Flüssigkeit nach beendeter Operation nessen und für je 100 ccm 0,7 ccm Natriumsulfid in Abzug zu bringen. e Correctur ist aber unnöthig, wenn man nach Hampe jedesmal mit gleichen Menge Flüssigkeit operirt und bei der Feststellung des kungswerthes der Sulfidlösung die abzumessende Menge der Zink-ng so wählt, dass ihr Zinkgehalt dem mittleren Gehalte und dem wendeten Gewichte der Zinkerze entspricht. — Wegen der leichten nderlichkeit der Schwefelnatriumlösung muss der Titer derselben ich von Neuem festgestellt werden.

Ausführung der Probe. Man bringt von dem fein zerriebenen, 100° getrockneten Probegut 0,5 g bei reicheren, 1,0 g bei ärmeren n in ein Kölbchen, löst unter Erwärmen in Salzsäure mit Zusatz wenig Salpetersäure oder Brom und verjagt den Säureüberschuss h Abdampfen, löst den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Enthält Erz Blei, so setzt man der Lösung vor dem Abdampfen Schwefel-e hinzu; sind noch andere Metalle zugegen, welche durch Schwefel-

1) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 360.

rkt, dass der Niederschlag durch Ferrocyankalium feinflockig ausfällt d kein Ferrocyankalium einschliesst. Man bringt 50 ccm der Zinkung in ein grösseres Becherglas, versetzt mit 10 bis 15 ccm Salzsäure m specif. Gew. 1,12, verdünnt mit Wasser auf 400 bis 500 ccm und st unter Umrühren die Ferrocyankaliumlösung aus der Bürette zussen. Wenn der anfänglich grossflockige Niederschlag feinflockig gerden ist, bringt man nach Zusatz von je 1 oder 2 ccm der Ferrocyankaliumlösung einen Tropfen auf eine weisse Porcellanplatte und lässt selben mit einem Tropfen einer Lösung von Urannitrat zusammensen, welcher eine braunrothe Färbung hervorruft, sobald alles Zink gefällt ist. In einer zweiten Operation lässt man die verbrauchte ge der Ferrocyanlösung, weniger 1 ccm, auf einmal zur abgemessenen klösung fliessen, und nähert sich nun vorsichtig durch Zusatz von je ccm Ferrocyankaliumlösung dem Punkte, an welchem die braunrothe bung der Uranlösung auftritt.

Die Erze werden für diese Probe in gleicher Weise behandelt wie Schaffner's Verfahren. Die ammoniakalische Lösung des Zinks l neutralisirt, mit 10 bis 15 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,12 etzt und mit Ferrocyankaliumlösung titrirt. Nach Fahlberg übt gan keinen Einfluss auf die Richtigkeit der Probe, weil es aus saurer ing durch Kaliumferrocyanid nicht gefällt wird. R. W. Mahon[1] gen zeigte, dass auch das Mangan niedergeschlagen wird, wenn die ing, wie bei dem Versuche jedesmal der Fall ist, Ammoniumchlorid ält.

γ) Methode nach C. Mann[2]. Hydratisches Zinksulfür und htes Chlorsilber setzen sich vollständig zu Silbersulfid und neutralem chlorid um. Da Volhard's Verfahren der Silberbestimmung auch taugliche Methode der Chlorbestimmung darbietet[3], so ermittelt ann den Chlorgehalt des Chlorzinks und berechnet daraus die ge des Zinks. 0,5 bis 1,0 g des Erzes werden in Salpetersäure gelöst, die ing wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, aus dem Filtrate schlägt man n und Thonerde als basische Oxalate oder durch wiederholte Fällung Ammoniak nieder und übersättigt die mit Essigsäure angesäuerte ing mit Schwefelwasserstoff. Den Ueberschuss dieses Gases treibt durch starkes Kochen aus, wodurch das Schwefelzink dichter und zum iren geeigneter wird. Man setzt das Kochen so lange fort, bis ein hfiltrirter Tropfen der Lösung Bleipapier nicht mehr verändert, lässt Niederschlag absetzen, decantirt heiss und filtrirt. Ohne weiter uwaschen, bringt man das Filter mit dem Schwefelzink in ein kleines erglas, übergiesst mit 30 bis 40 ccm heissem Wasser, zerrührt mit Glasstabe und fügt gut ausgewaschenes Silberchlorid, welches man

---

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 1464.
[2] Fresenius, Zeitschr. 18, 162.
[3] Liebig's Annalen 190, 1. Fresenius, Zeitschr. 18, 271.

rke Salzsäure hinzu, mischt unter Umschütteln und lässt aus der ette titrirte Jodlösung zufliessen. Die Umsetzung ist nach kurzem chwenken vollendet, wie die gleichbleibende Färbung der Lösung eigt. Weil der Schwefel in feinster Vertheilung ausgeschieden wird, det keine Umhüllung von unangegriffenem Schwefelzink statt und die ung ist vollständig. Das frei gebliebene Jod muss sogleich mit Thiofatlösung zurückgemessen werden, so dass die ganze Operation vom bringen des Schwefelzinks in die Flasche bis zur Beendigung der ation des unverbrauchten Jod in etwa fünf Minuten beendet ist. etzt, 100 ccm Jodlösung entsprechen 107,5 ccm Thiosulfatlösung bezw. 253 g Zink, so ist 1 ccm Thiosulfatlösung = 0,003026 g Zn. Zur be seien eingewogen 0,5 g Zinkerz; das daraus gewonnene Zinksulfid mit 100 ccm Jodlösung oxydirt und der Ueberschuss an Jod mit 8,3 ccm sulfat zurückgemessen. Man hat dann, da 100 ccm Jod = 107,5 Thiot: (107,5 — 8,3) 0,003026 = 0,3001 g Zink = 60,0 Proc.

2) *Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks.* Das Zink d entweder als basisches Carbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen r als Sulfid niedergeschlagen und bestimmt.

α) Bestimmung als Zinkoxyd. Zur Fällung des Zinks als bonat versetzt man die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von ium- oder Natriumcarbonat, kocht nur kurze Zeit und lässt absetzen. n bringt zuerst die klare Flüssigkeit, dann den Niederschlag auf das ter und wäscht mit heissem Wasser aus. Enthält die Zinklösung moniaksalze, so müssen dieselben mit Alkalicarbonat so lange ght werden, bis auf einen neuen Zusatz desselben keine Entwickelung Ammoniak mehr eintritt. Das Filtrat vom Zinkcarbonat versetzt n mit einigen Tropfen Schwefelammon und lässt längere Zeit stehen, die Bildung eines Niederschlages von Zinksulfid beobachten zu können. te noch mehr als blosse Spuren gefällt werden, was nur eine Folge ngelhafter Operation sein könnte, so wird filtrirt, das Sulfid auf dem er mit Salzsäure oder Salpetersäure gelöst und wieder mit Alkalibonat gefällt. Das basische Zinkcarbonat wird mit dem Filter geknet, der Niederschlag sorgfältig und möglichst vollständig vom Filter erieben, das Filter mit Ammoniumnitrat eingeäschert und der Niederlag mit der Asche vereint, mässig geglüht und als Zinkoxyd gewogen.

β) Bestimmung als Zinksulfid. Enthält die Lösung kein eres durch Schwefelammonium fällbares Metall, so kann das Zink h Ammonsulfid gefällt werden. Saure Lösungen übersättigt man or mit Ammoniak. Das Schwefelzink ist erst nach längerem Stehen dann ohne Unterbrechung zu filtriren; zum Auswaschen dient sehr verdünnte Lösung von Ammoniumnitrat, welcher etwas moniumsulfid zugesetzt ist. Weil das durch Schwefelammonium gete Zinksulfid von sehr schleimiger Beschaffenheit ist und grosse gung hat, durch das Filter zu gehen, so ist die Fällung mit Schwefel-

...felwasserstoffwasser, dem ungefähr 1 Proc. freier Ameisensäure zu-...gt ist. Grössere Mengen ameisensaures Salz und freier Ameisen-...e anzuwenden, als oben angegeben, erschwert die Trennung von Zink ...Eisen. Auch Zink und Nickel können nach diesem Verfahren getrennt ...den. Ist die Lösung kobalthaltig, so fällt das Zinksulfid grünlich ...rbt aus. Eine einmalige Wiederholung der Fällung genügt alsdann ... völligen Scheidung.

Cl. Zimmermann[1]) hat ein Verfahren angegeben, nach welchem Zink von sämmtlichen Schwermetallen der Schwefelammoniumgruppe ...nnt werden kann. Die saure Lösung der Metalle, welche das Eisen ... Uran) als Oxydverbindungen enthalten muss, wird mit einer Lösung Natriumcarbonat annähernd neutralisirt und mit einer nicht zu ver-...nten Lösung von Rhodanammonium im Ueberschuss versetzt. Nach-... man auf dem Wasserbade auf etwa 60 bis 70^0 erwärmt hat, leitet ... Schwefelwasserstoff zu wiederholten Malen, doch niemals zu lange, bis der Geruch dieses Gases auch bei einigem Stehen an der Luft ...t mehr aus der Flüssigkeit verschwindet. Man lässt das Zinksulfid ...ässiger Wärme absitzen, filtrirt und wäscht mit Schwefelwasserstoff-...er, dem etwas Rhodanammonium zugesetzt ist, aus. Für das Ge-...n der Operation ist eine möglichst neutrale Lösung nothwendig. ... kann dieselbe auch dadurch erhalten, dass man die ursprünglich ...e Lösung mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt und den ...andenen Niederschlag mit Rhodanwasserstoffsäure löst[2]). — Sollen ...em Filtrate von Schwefelzink noch die übrigen darin enthaltenen ...lle bestimmt werden, so wird dasselbe in einem langhalsigen Kolben ...r Zusatz von Salpetersäure in kleinen Portionen erhitzt, bis die ...dansalze völlig zerstört sind.

3) *Elektrolytische Bestimmung des Zinks.* Aus den ver-...denen Verfahren, welche zur Bestimmung des Zinks durch Elektrolyse ...geben worden sind, sei hier das von H. Reinhardt und R. Ihle ...eschlagene beschrieben. Die Lösung des Zinks, welche das Zink am ...heilhaftesten als Sulfat, nicht aber als Nitrat enthalten soll (weshalb ... erforderlichenfalls die Lösung mit Schwefelsäure abdampft), wird mit ...umhydroxyd neutralisirt und mit etwa 50 ccm einer Lösung von neutra-... Kaliumoxalat (im Verhältnisse von 1 : 6) und 100 ccm einer gesättigten ...ung von Kaliumsulfat versetzt und dann der Wirkung eines Stromes ...esetzt, welcher nicht mehr als 90 ccm Knallgas in der Stunde zu ...ickeln braucht. Die Fällung des Zinks, welches als Kaliumzink-

[1]) Fresenius, Zeitschr. 20, 412.

[2]) Die Rhodanwasserstoffsäure bereitet man durch Fällen von 2 Theilen ...ucker mit 1 Theil Rhodanammonium, Auswaschen des Rhodanbleies mit ...m Wasser und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff. Durch Ein-...n von Luft entfernt man den Schwefelwasserstoff aus der abfiltrirten ...ng der Säure.

oxalat gelöst vorliegt, ist beendet, wenn sich an der positiven El keine oder nur eine ganz geringe Gasentwickelung beobachten läs wenn alles Zinkoxalat in Zink und Kohlendioxyd zerfallen ist. Entnahme einer kleinen Probe, welche man mit Schwefelammoni setzt, überzeugt man sich von der Abwesenheit des Zinks in der Der Zusatz des Kaliumsulfats bezweckt, die Leitungsfähigkeit zu Da das Kaliumoxalat durch die Elektrolyse in „Kaliumbicarbon wandelt wird, ein Salz, welches dem Durchgange des Stromes b den Widerstand entgegensetzt, so empfiehlt es sich, von Zeit etwas reines Kaliumsulfat hinzuzusetzen. Das Zink haftet als weisser homogener Ueberzug auf der Elektrode. Es kann voı conus durch Säuren nur schwierig vollkommen abgelöst werd hinterbleibt zum Theil als ein dunkelgrauer rauher Beschlag. Re und Ihle empfehlen deshalb, die Platinkathode zu verkupfe Kupferüberzug muss, damit das Zink fest hafte, vollkommen bl Die mit Zink beschlagene Kathode wird mit heissem, dann ı mit kaltem luftfreiem Wasser gewaschen, hierauf mit Alkohol und lich in reinem säurefreiem Aether abgespült und im Exsiccatoı Luftbade getrocknet.

Mascazzini fällt das Zink elektrolytisch aus Zinksulfat mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist. Luckow hierbei auf folgende Weise zu verfahren. Man wähle als Kath Platinschale, in welche man einen Tropfen reines Quecksilber 0,7 g für 0,1 bis 0,15 g Zink) giebt, und bestimmt das Gewic zusammen. Man bringt darauf die Zinklösung in die Schale ı trolysirt mit einem Strome aus sechs Meidingerelementen, welc 150 ccm Knallgas in der Stunde entwickelt. Man erhält das Amalgam, welches sich über den ganzen Boden der Schale a und in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich ist. Da Eisen Nickel, Mangan keine Amalgame bilden, so lässt sich auf di auch eine Trennung des Zinks von den genannten Metallen ı

Erzeugniss. Zink. Nach den Untersuchungen von F. **Storer** sind Cadmium, Blei und Eisen die niemals fehlenden **les Zinks.** Arsen findet sich keineswegs in jedem Zink. Zinn i **orhanden,** da manche Blenden zinnhaltig sind; Kupfer, Manga **obalt** und Antimon gehören zu den sehr seltenen Verunreinigu letalls, dagegen findet sich Schwefel stets, wenn auch nur in a sehr minimalen Mengen kommen auch Kohlenstoff und Sili nach Fresenius zuweilen auch Phosphor.

α) Nach Fresenius. Die Analyse, welche sich meiste **Bestimmung** von Blei, Cadmium, Eisen beschränkt (nur selte **man den** Zinngehalt), wird nach Fresenius [1]) in folgender W

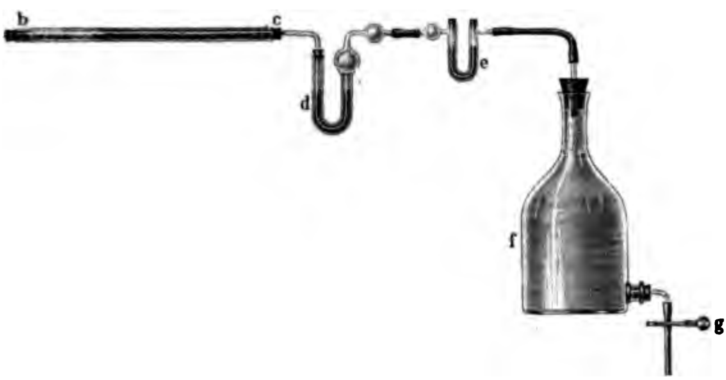
---

[1]) tung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., 2. B

…ührt: Etwa 30 g des granulirten oder zerschnittenen Zinks werden …t verdünnter reiner Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 : 4 Thln. H_2O) unter …sigem Erwärmen behandelt. Man setzt die Säure zu dem mit Wasser …eckten Zink in kleinen Antheilen hinzu, um jeden Ueberschuss zu …meiden und um einen Theil des Zinks noch ungelöst zurückzubehalten, …st, nachdem die Einwirkung aufgehört hat, die Lösung noch längere …it mit dem schwarzen Rückstande in Berührung und giesst oder filtrirt … Flüssigkeit von dem Rückstande ab, welchen man mit Wasser gut …wäscht. Hieraufh löst man den Rückstand in wenig Salpetersäure; …steht dabei eine weisse unlösliche Verbindung, so prüfe man dieselbe … Zinn, die salpetersaure Lösung aber wird mit verdünnter Schwefel…re versetzt und zur Trockne gedampft, der Rückstand mit verdünnter …wefelsäure aufgenommen und das Bleisulfat filtrirt und gewogen. … Filtrat vom Bleisulfat wird mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure …säuert (auf je 100 ccm 4 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,12) und …asselbe etwa 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, wo…ch Cadmium, Kupfer und Spuren von Zinn gefällt werden. Auch die …lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, weil in dieselbe An…le von Cadmium übergegangen sein können; die Niederschläge aus …en Lösungen werden auf demselben Filter gesammelt. Der Inhalt des …ers wird mit 2 ccm Bromsalzsäure gelöst, zur Lösung werden weitere … Salzsäure gegeben, man verdünnt mit 100 ccm Wasser, und fällt, …dem das Brom durch Erhitzen ausgetrieben, nochmals mit Schwefel…erstoff. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, das getrocknete …er mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat getränkt … eingeäschert. Den Rückstand erhitzt man mit wenig Schwefelsäure, …ampft dieselbe und wägt das schwefelsaure Salz. Löst sich dasselbe …los in Wasser und überschüssigem Ammonhydroxyd, so kann man …ls Cadmiumsulfat in Rechnung bringen; zeigt die Lösung eine blaue …bung, so muss eine Trennung von Kupfer und Cadmium, wie bei … Analyse des Bleies S. 541 angegeben, ausgeführt werden. Bleibt …m Behandeln des Sulfats mit Wasser und Ammoniak ein weisser …kstand, so ist derselbe auf Zinn zu untersuchen. — Zur Bestimmung …Eisens löst man am besten eine neue Quantität Zink von mindestens … in reiner verdünnter Schwefelsäure, giesst die erkaltete Lösung in …Becherglas ab, wäscht das schwammige Blei wiederholt aus und be…mt das Eisen, welches als Oxydulsulfat in Lösung ist, mit einer sehr …nnten Lösung von Kaliumpermanganat. — Arsen und Schwefel …den meist nur qualitativ nachgewiesen; das erstere mit Hülfe des …rsh'schen Apparates, der Schwefel durch Auflösen des Zinks in Salz…re und Prüfung der entweichenden Gase mit Bleipapier oder Blei…ung. Enthält die zur Auflösung benutzte Salzsäure Spuren von …wefligsäure, so erhält man auch durch schwefelfreies Zink eine …ction auf Schwefelwasserstoff; enthält die Säure Chlor, so wird Ent…kelung von Schwefelwasserstoff auch aus schwefelhaltigem Zink ver-

und wägt das gebildete Wasser. Die Anordnung des Apparates st folgende: Zur Aufnahme und Lösung des Zinkstaubes dient ι fassendes Kölbchen, welches mit doppelt durchbohrtem Stopfen st. Durch die eine Bohrung reicht bis nahe auf den Boden ιens eine Sicherheitsröhre, auf welche das zum Eingiessen der ιende Trichterchen mittelst eines Kautschukrohres, welches Schraubenquetschhahn verschlossen werden kann, aufgesteckt rch die andere Durchbohrung geht ein aufwärts gebogenes Gasrohr, welches mit einem kleinen ansteigenden Kühlapparate ι ist. Das aus dem Kühler austretende Gas wird durch ein s Rohr *a* geführt, welches zu $^2/_3$ mit Glasstückchen und mit iner concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und tritt aus diesem l cm langes Verbrennungsrohr *bc*. Dasselbe enthält an der eintretenden Gases zwischen zwei Stopfen von Kupferdrahtnetz m lange Schicht von Asbest, welcher zuerst in feuchter, dann

Fig. 158.



ıer Luft ausgeglüht wurde; der Rest ist mit gut ausgeglühtem gem Kupferoxyd gefüllt, welches am Austrittsende durch einen on Kupferdrahtnetz oder Asbest festgehalten wird.

Verbrennungsröhre steht mit einer U-Röhre *d* in Verbindung, ι $^2/_3$ mit Glasstückchen und ausserdem mit 6 ccm reiner concenαwefelsäure beschickt ist; auf diese folgt noch ein Chlorcalciumwelches als Schutzrohr dient und mit einer unten tubulirten f verbunden ist, die mit Wasser gefüllt wird und als Aspirator Vor Beginn eines Versuches wird der Apparat vorläufig in der sammengestellt, dass der Aspirator ohne Zwischenschaltung der *d* und ohne die Chlorcalciumröhre *e* direct mit der Verbrennungs-Verbindung steht. Man öffnet sodann den Schraubenquetschı Sicherheitsrohre des Entwickelungskölbchens ein wenig und Hülfe des Aspirators einen Luftstrom durch den Apparat ziehen. erhitzt man die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach

zum Glühen und lässt sie im trockenen Luftstrome erkalten.
bringt man die abgewogene Menge Zinkstaub, etwa 3 g, in
wickelungskölbchen, wägt die Röhre *d*, schliesst *g*, stellt de
zusammen, wie die Fig. 158 zeigt, schliesst den Quetschhahn
heitsrohre, öffnet *g* wieder und überzeugt sich von dem dichte
des Apparates. Hierauf erhitzt man die Verbrennungsröhre,
Kupferoxyd enthält, bis zum Glühen, öffnet den Quetschhahn
heitsrohres etwas, giesst in das Trichterchen verdünnte Sch
welcher ein Tropfen Platinchlorid zugesetzt ist, und lässt dies
Kölbchen fliessen. Der Quetschhahn sei so weit geöffnet, da
Luftblasen langsam durch die Säure treten, welche die unte
der Sicherheitsröhre absperrt. Die Wasserstoffentwickelung
von statten; von Zeit zu Zeit lässt man wieder Säure, nun
Platinchlorid, zufliessen, bis zur völligen Auflösung des Zin
etwa einer Stunde beendet sein soll. Das Gemenge von Wass
überschüssiger Luft wird in der U-Röhre *a* vollkommen getroc
verbrennt aller Wasserstoff zu Wasser, welches in der Röhre
gehalten wird. Gegen Ende der Zersetzung wird das Entw
kölbchen gelinde erhitzt. Man bestimmt die Gewichtszunahme
bringt für je 9 Gewichtstheile Wasser 32,53 Gewichtstheile Zin
nung. Der Apparat ist sofort zu einer neuen Bestimmung gee
das während der Operation reducirte Kupferoxyd durch die de
stoffe beigemengte Luft sogleich wieder oxydirt wird. Doch ha
jeder Bestimmung die Schwefelsäure in den beiden U-Röhren z

β) Methode von M. Liebschütz[1]). Dieses Verfahren
den Gehalt des Zinkstaubes an metallischem Zink durch die
Kupfers, welche der Zinkstaub aus neutraler Lösung zu fäll
1 g der Probe, aus welcher etwa vorhandenes Eisen durch den
ausgezogen worden ist, wird in einem Becherglase mit A
feuchtet und mit einer warmen neutralen Lösung von K
übergossen, während man mit einem Stabe aus starkem Platin
fältig umrührt. Die Reaction vollendet sich auf diese Weise
Minuten. Man säuert dann mit einigen Tropfen Schwefelsäu
beigemengte Oxyde zu entfernen, decantirt die Lösung durch
Filter von dem metallischen Kupfer und wäscht dieses m
Wasser so lange aus, bis im Waschwasser kein Kupfer m
zuweisen ist. Das ausgeschiedene Kupfer wird sammt dem
stäbchen haftenden Theile und der Asche des Filters in S
gelöst, und nach einer der beschriebenen Methoden bestimmt.
ist zuvor vom Zinkstaube herrührendes Blei aus der Lösu
fernen. — 1 Gewichtstheil Kupfer entspricht 1,0273 Gew
metallischem Zink.

---

senius, Zeitschr. 25, 448; siehe auch Kosmann, Pre
ütten- und Salinenwesen 31, 237.

Jodometrische Bestimmung des Zinkstaubs nach Topf enius' Zeitschr. 26, 286). Bringt man Zinkstaub mit einem chusse von Jod in neutraler Lösung zusammen, so wird das ge- e metallische Zink in Zinkjodid verwandelt. Wenn man den chuss des angewandten Jods zurück misst, so erfährt man den des Zinkstaubes an metallischem Zink. Etwa 0,5 g Zinkstaub n in einem Fläschchen mit 100 ccm Jodlösung, die etwa 2,5 g Jod t, übergossen und etwa 20 Minuten stehen gelassen. Man säuert f mit wenigen Cubikcentimetern reiner concentrirter Essigsäure lche das im Zinkstaube vorhandene Zinkoxyd löst, lässt nochmals inuten stehen und titrirt das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat-. Hat man einen grossen Ueberschuss von Jod angewendet, so ist hsam, nach beendeter Reaction die Lösung auf ein bestimmtes en zu bringen und einen aliquoten Theil derselben zu titriren. Zink werden durch 253,7 Jod angezeigt. — Um zu verhüten, dass aub an den Wänden des Fläschchens haften bleibe, namentlich an elle, welche er beim Einfallen zuerst berührte, werden einige Glas- hen in die Mischung geworfen. — Enthält der Zinkstaub Blei, wie ns der Fall, so wird auch dieses in Jodid verwandelt und um diesen der Gehalt der Probe an metallischem Zink zu hoch erscheinen.

estimmung des Schwefels. Der Zinkstaub kann nach gner zuweilen eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel ent- — in einem der untersuchten Fälle 0,12 Proc. — Man bestimmt e, indem man die Gase, welche beim Auflösen von 10 g Zinkstaub dünnter Säure sich entwickeln, durch eine Cadmiumlösung leitet s Schwefelcadmium wägt.

inklegirungen. *Messing* (s. S. 534).

8) Nickel und Kobalt.

ebersicht. Diese beiden Metalle begleiten sich in ihrem natür- Vorkommen fast stets und werden, weil sie sich in ihren chemischen haften so nahe stehen, aus den Erzen und Hüttenproducten so- n Grossen, wie auch bei den Proben zuerst gemeinschaftlich ab- den und darauf von einander getrennt. Plattner's Verfahren t, auf trockenem Wege Nickel, Kobalt, Blei, Wismuth und geringe Kupfer zu bestimmen; dasselbe liefert bei niedrigen Kupfer- n dem geübten Probirer sehr genaue Resultate. Die Maassanalyse der Untersuchung von Kobalt und Nickel haltenden Substanzen chränkter Wichtigkeit; das elektrolytische Verfahren hat fast alle Methoden bei der Bestimmung dieser beiden Metalle verdrängt.

be nur wenig Eisen, d. h. nicht mehr als etwa 4 Proc., so kann man r Scheidung von Nickel direct mit Ammoniak fällen, das Filtrat, wenn zinkfrei, mit Schwefelsäure eindampfen und die Sulfate von Nickel d Kobalt aus ammoniakalischer Lösung durch Elektrolyse bestimmen.

Zur Abscheidung grösserer Mengen Eisens versetzt man die Lösung, en Volum etwa 200 bis 300 ccm betragen soll, mit so viel Chlor-monium, dass auf 1 Gewichtstheil Nickel und Kobalt etwa 20 Gewichts-le Ammoniaksalz treffen, neutralisirt nahezu mit Ammon und fügt n nach und nach Ammoniumcarbonat in kleinen Antheilen hinzu, lange der entstehende Eisenniederschlag sich wieder löst. Die Flüssig-t soll zuletzt trübe erscheinen, ohne dass ein Niederschlag in ihr bachtet werden kann. Man erhitzt nun langsam zum Sieden und erhält dieses noch kurze Zeit, nachdem alles Kohlendioxyd ausgetrieben . Das basische Eisenoxydsalz, welches sich rasch absetzt, wird mit sem, etwas Chlorammonium haltendem Wasser ausgewaschen. Den nniederschlag löst man in Salzsäure und fällt wiederum als basisches . Einen Theil des bei der zweiten Fällung erhaltenen Niederschlages man wieder, wiederholt die basische Fällung und prüft das Filtrat Schwefelammonium auf Nickel. Findet sich noch ein Nickelgehalt, muss Lösung und Fällung mit dem ganzen Niederschlage nochmals genommen werden. Die vereinigten Filtrate werden mit etwas Essig-re, darauf mit schwachem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, und ein geringes Volumen eingedampft; die geringe Menge Eisenoxyd und onerde, welche manchmal sich noch ausscheidet, wird abfiltrirt. Das trat versetzt man mit Ammoniumacetat, erwärmt auf etwa 70° und t längere Zeit Schwefelwasserstoff hindurch. Der Niederschlag wird eich nach dem Absetzen filtrirt und mit Wasser, welches Schwefel-erstoff und etwas Ammoniaksalz enthält, ausgewaschen. Die Schwefel-alle werden vom Filter abgespritzt, sammt der Filterasche in Königs-ser gelöst, die überschüssige Säure wird weggedampft.

Ist die Probe zinkhaltig, so fällt man das Zink entweder aus den einigten Filtraten der Eisenfällung, nachdem man dieselben mit oniumacetat und überschüssiger Essigsäure versetzt hat, nach S. 516, r aus der Lösung der Schwefelmetalle in Königswasser. Man ver-t dieselbe mit Natriumcarbonat, bis eben ein bleibender Niederschlag steht, löst diesen mit einem oder zwei Tropfen Salzsäure oder Schwefel-re und leitet Schwefelwasserstoff ein. Sobald der Niederschlag nicht r zunimmt, fügt man zwei bis drei Tropfen einer sehr verdünnten ung von Natriumacetat hinzu und leitet wieder Schwefelwasserstoff durch. Der Niederschlag von Schwefelzink wird nach Klärung der ssigkeit abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser, welches Chlor-monium enthält, gewaschen.

Garnierit wird, auf das Feinste gepulvert, im Platintiegel mit okaliumsulfat und etwas Salpeter aufgeschlossen. Die Schmelze wird heissem Wasser behandelt, der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht,

Die vollständige Ausfällung des Kobalts giebt sich durch bleibendes reten der Uebermangansäure-Färbung zu erkennen. Die Reaction ›t auch bei Anwesenheit von Nickel nur auf das Kobalt beschränkt gestattet daher die Bestimmung des Kobalts neben Nickel; nur n das letztere stark vorwaltet, fallen die Ergebnisse zu hoch aus; es dann nöthig, das Kobalt mit Kaliumnitrit abzuscheiden (s. u. S. 602), Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, zur Trockne zu dampfen, das Chlorid mit Wasser aufzunehmen und alsdann zu titriren. ie Gegenwart von Mangan ist unzulässig, da dasselbe wie Kobalt durch manganat gefällt wird; dagegen braucht Eisenoxyd vor der Titrirung cht entfernt zu werden, da es durch Quecksilberoxyd, zugleich mit osphorsäure und Arsensäure, welche störend wirken würden, gefällt rd. Um diese Säuren zu entfernen, muss man sogar Eisenchlorid hingeben, wenn der Eisengehalt der Lösung nicht hinreichend sein sollte, mit den beiden Säuren basische Salze zu bilden. Salpetersäure und hwefelsäure sind ebenfalls hinderlich; erstere wird durch Abdampfen einem Ueberschusse von Salzsäure, letztere durch Zusatz von Baryumlorid entfernt; der Niederschlag von Baryumsulfat braucht nicht abirt zu werden. — Der Wirkungswerth der Permanganatlösung muss Kobaltlösung festgestellt werden. Um sich reines metallisches Kobalt verschaffen, wird reines krystallisirtes Purpureokobaltchlorid in einem ome von Wasserstoffgas allmälig erhitzt und zuletzt mässig geglüht. n lässt im Wasserstoffstrome erkalten und gewinnt das Metall theils Schwammform, theils in Gestalt glänzender Häute. Davon löst man in Chlorwasserstoffsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne, nimmt Rückstand in Wasser auf und verdünnt auf 1 Liter. Die Permanatlösung stellt man so ein, dass ein Kubikcentimeter derselben dem chen Volumen der Kobaltlösung äquivalent ist, also 0,005 g Kobalt zeigt. Nach der oben entwickelten Reactionsgleichung würden dazu 627 g reines krystallisirtes Kaliumpermanganat im Liter erforderlich n. Da aber immer ein kleiner Theil des Kobalts als Kobaltoxydul Verbindung mit dem Manganhyperoxyde ausfällt, wäge man 4,5 g des stallisirten Salzes ab, bringe die Lösung desselben auf ein Liter, timme den Wirkungswerth desselben mit der Kobaltlösung von bentem Gehalte und verdünne nach dem Ausfalle des Versuches auf erforderliche Stärke. — Zur Darstellung des Quecksilberoxydes löst n Quecksilberchlorid in einem hohen Becherglase in heissem Wasser setzt so lange Kaliumhydroxyd hinzu, bis der anfänglich braune derschlag rein gelb geworden ist. Man giesst die alkalische Flüssigt vom Niederschlage ab, wäscht durch wiederholte Decantation mit sem Wasser aus und bewahrt das reine Oxyd in Schlammform in r Flasche auf.

Zur Ausführung des Versuches versetzt man die kobalthaltige Lög, nachdem man nöthigenfalls die gelösten Salze in der bereits angeenen Weise in Chlorverbindungen übergeführt hat, mit einer über-

Verfahren bestimmen[1]). Die Lösung der beiden Metalle, aus welcher das Eisen als basisches Sulfat abgeschieden worden ist, wird mit Essigsäure angesäuert, dann mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und durch Abdampfen concentrirt. Ein geringer Niederschlag von Eisenoxyd oder Thonerde, welcher hierbei etwa ausfällt, wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Ammon niedergeschlagen; das Filtrat wird mit der Hauptmenge der Flüssigkeit vereinigt. Man macht nun die Lösung mit Essigsäure deutlich sauer, versetzt mit Ammonacetat, erwärmt und leitet einen andauernden Strom Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten des Gases hindurch. Der Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt wird abfiltrirt, vom Filter in ein Becherglas gespritzt und das Filter eingeäschert. Das Filtrat wird in der Wärme concentrirt und zur Ausfällung der letzten Spuren Kobalt und Nickel mit Schwefelammon und dann mit Essigsäure versetzt. Das vom Filter abgespritzte Schwefelnickel wird sammt der Filterasche mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis zur völligen Lösung der Sulfide behandelt, die Lösung dann zur Verjagung der Salpetersäure mit Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filter wird eingeäschert, die Asche gleichfalls mit Salzsäure ausgezogen und die Lösung zur Hauptlösung hinzugegeben. Man fällt dieselbe aus, indem man sie in erhitzte überschüssige reine Kalilauge, welche am besten in einer grossen Platinschale sich befindet, eingiesst. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, noch etwas feucht mit dem Filter in einen Rose'schen Tiegel gebracht und erst gelinde, dann stärker unter Luftzutritt erhitzt, bis das Filter völlig eingeäschert ist. Nun führt man einen Strom reinen Wasserstoffgases in den Tiegel ein und glüht zur völligen Reduction der Oxyde, bis das Gewicht des Tiegels constant bleibt. Die gewogenen Metalle behandelt man zuerst im Tiegel mit siedendem Wasser. Zeigt dasselbe alkalische Reaction oder einen Gehalt an Chlor oder Schwefelsäure, so müssen die Metalle mit kochendem Wasser erschöpft, nochmals im Wasserstoffstrome geglüht und wieder gewogen werden. Auch jetzt sind dieselben in der Regel noch nicht völlig rein. Man löst sie in Salpetersäure und filtrirt eine geringe Menge Kieselsäure, welche ungelöst zurückbleibt, auf einem kleinen Filterchen ab. Die salpetersaure Lösung wird mit Ammoniak [illegible] neutralisirt und dann mit überschüssigem Ammoniumcarbonat gelinde erwärmt; dadurch entsteht noch ein geringer Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde, welcher auf dasselbe Filterchen gegeben wird, das bereits die Kieselsäure enthält. Man äschert das Filter ein, glüht den Rückstand im Wasserstoffstrome und zieht das Gewicht desselben von demjenigen der Metalle ab. Kieselsäure und Thonerde dürfen nicht durch Kobalt blau gefärbt erscheinen. Noch kann das Nickel

---

[1]) Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., 2. Bd., S. 392.

Rhodanammonium zugesetzt ist, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird zur Zerstörung der Rhodanverbindung mit Salpetersäure in kleinen Antheilen erhitzt, wie bei der Trennung von Zink und Eisen S. 591 angegeben. Die Lösung dampft man darauf mit Schwefelsäure ein und elektrolysirt nach Uebersättigen mit Ammoniak.

Aus einem grösseren Gewichte, etwa 5 g, des Probematerials oder aus dem entsprechenden Volumen der Lösung bestimmt man, nachdem die Kieselsäure abgeschieden worden ist, Kupfer, Antimon und Arsen; im Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage Eisen und Thonerde durch Fällen mit Ammonhydroxyd und nach Wiederauflösen des Niederschlages durch Abscheiden als basische Salze. Da in der ammoniakalischen Nickellösung etwas Thonerde gelöst bleiben kann, so säuert man die vereinigten Filtrate mit Essigsäure an und fügt dann vorsichtig einen ganz geringen Ueberschuss an Ammoniak hinzu. Scheiden sich nach längerem Stehen in gelinder Wärme Flöckchen von Thonerde aus, so werden dieselben abfiltrirt und dem Niederschlage von Eisenoxyd und Thonerde hinzugegeben; darauf nimmt man die Trennung derselben vor. Die von den Thonerdeflöckchen abfiltrirte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und warm mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat versetzt man mit Ammonhydroxyd, dann mit etwas Schwefelammonium und säuert wieder mit Essigsäure an. Ein schwärzlicher Niederschlag wird, nachdem man die Flüssigkeit längere Zeit erwärmt hat, mit den durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfiden des Nickels und Kobalts vereinigt und aus denselben lediglich das Kobalt nach S. 604 bestimmt. Das Gewicht desselben muss von der durch Elektrolyse gefundenen Gesammtmenge von Nickel und Kobalt abgezogen werden. Das Filtrat, welches von den letzten Spuren der beiden Metalle befreit ist, wird in einer Platinschale eingedampft; die Ammonsalze werden verflüchtigt und im Rückstande Kalk, Magnesia und Alkalien bestimmt. — Aus der salpetersauren Auflösung von etwa 10 g der Probe bestimmt man die Schwefelsäure, welche sich aus dem Schwefel im Nickel gebildet hat. Man dampft die Lösung nahe zur Trockne, verdünnt mit Wasser, versetzt mit Ammonhydroxyd, so dass die Lösung noch schwach sauer bleibt und fällt mit Chlorbaryum. Der Rückstand, welcher beim Auflösen des Nickels ungelöst geblieben ist, wird, sofern er nicht zu unbedeutend, vom Filter bgenommen und gleichmässig zerrieben. In einem Theile desselben stimmt man den Schwefel durch Schmelzen mit Salpeter und Natriumrbonat, den anderen schliesst man mit Soda, der eine geringe Menge lpeter zugemischt ist, auf und bestimmt in der Lösung der Schmelze eselsaure Thonerde und etwa noch vorhandene andere Bestandtheile.

Nach G. Langbein[1]) wird bei der elektrolytischen Abscheidung des Nickels aus einer ammoniakalischen Nickel und Mangan haltenden Lösung nicht sämmtliches Mangan als Hyperoxyd an der Anode, sondern ...

[1]) Fresenius' Zeitschr. **26**, 731.

il mit dem Nickel als Metall niedergeschlagen. Er bewirkt deshalb Fällung des Eisenoxydes durch Ammon bei Abwesenheit von Chlor-ionium, wobei auch das Mangan ausgeschieden wird. Etwa 2 g der celplatte werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wird Wasser verdünnt, Kieselsäure und Kohle filtrirt man ab. Aus der ung wird nach Zusatz von Schwefelsäure das Kupfer elektrolytisch schieden. Die kupferfreie Flüssigkeit wird mit 5 ccm Schwefelsäure etzt und eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem lten verdünnt man auf etwa 100 ccm, fällt unter Erwärmen mit non und lässt in der Wärme fünf bis sechs Stunden stehen. Das hydroxyd, welches sämmtliches Mangan nebst etwas Nickel enthält, abfiltrirt, nach dem Auswaschen in etwas Schwefelsäure gelöst; die ng mit Ammon nimmt man ein zweites und drittes Mal vor. Im erschlage werden Eisen und Mangan bestimmt, aus einem aliquoten le der Lösung fällt man Nickel und Kobalt elektrolytisch: die aus-llte Lösung dient zur Bestimmung des Magnesiums.

Zur directen Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickel kann man , wie zur Kohlenstoffbestimmung des Eisens, der Kupferammonium-idmethode von Mc. Creath und Ullgren bedienen. Doch wirkt, W. E. Gard[1]) angiebt, das Kupferammoniumchlorid langsamer auf el als auf Eisen. Während die Zersetzung des letzteren in drei bis Stunden sich vollzieht, sind beim Nickel zwei bis drei Tage erforder- Kupferchlorid wirkt noch weit langsamer und eignet sich deshalb zur Anwendung.

Legirungen. 1) *Kupfer und Nickel*[2]). Eine Legirung von roc. Kupfer und 25 Proc. Nickel dient in den Vereinigten Staaten, in en und im Deutschen Reiche zur Ausprägung von Scheidemünzen. Von n Mischungsverhältnisse darf in Deutschland der Nickelgehalt nicht als um $^1/_2$ Proc. abweichen; ebenfalls ist ein Gehalt von mehr als c. fremder Metalle unstatthaft. Die Analyse solcher Legirungen kann Elektrolyse allein geschehen. Man löst dieselben in Salpetersäure, zt mit Schwefelsäure, nachdem nöthigenfalls ein zu grosser Ueber-s der ersteren Säure durch Abdampfen entfernt worden ist und schlägt r sauren Lösung das Kupfer durch den elektrischen Strom nieder. tkupferte Flüssigkeit und die Waschwasser werden eingedampft, Verjagung der freien Säure wird mit Ammonhydroxyd übersättigt n das Nickel elektrolytisch gefällt.

Will man Kupfer und Nickel durch Schwefelwasserstoff trennen, so beachten, dass nur durch die Gegenwart von viel freier Säure die g merklicher Mengen von Nickel verhindert wird; man bedarf da-f 100 ccm Lösung entweder 8 bis 10 ccm Salpetersäure vom spec.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 37, 200.
[2]) E. Busse, Fresen. Zeitschr. 17, 53.

Gew. 1,18 oder 1,5 ccm concentrirter Schwefelsäure. Es ist deshalb zu empfehlen, das Kupfer als Rhodanür zu fällen. Man dampft die salpetersaure Lösung der Legirung mit Schwefelsäure ein, versetzt nach Austreibung der Salpetersäure mit wässeriger Schwefligsäure und mit Rhodanammonium in geringem Ueberschusse und lässt über Nacht stehen. Das Kupferrhodanür sammelt man entweder auf gewogenem Filter und wägt es nach dem Trocknen bei 105°, oder man verwandelt es in Kupfersulfür. In diesem Falle röstet man es zur Zerstörung der Rhodanverbindung, bestreut dann mit Schwefel und glüht im Wasserstoffstrome. Die vom Rhodanür abfiltrirte Lösung wird mit Salpetersäure eingedampft und das Nickel elektrolytisch bestimmt.

2) *Kupfer — Nickel — Zink.* Legirungen, welche aus diesen drei Metallen in mannigfachen Verhältnissen gebildet werden, sind zahlreich und werden mit verschiedenen Namen bezeichnet. Sie sind schon seit langer Zeit in China dargestellt worden. (Pack-fong, verderbt aus Pack-Tong: weisses Kupfer.) In Deutschland werden diese Legirungen „Neusilber" benannt; synonyme Bezeichnungen dafür sind Argentan, Alpaka, Argent allemande, silverine, minargent, alfénide, maillechort, german silver, tutenag. Unter Christofle und Chinasilber ist versilbertes Argentan zu verstehen. Die Analyse dieser Metallgemische ergiebt sich aus dem bereits Abgehandelten. Sie werden in Salpetersäure gelöst; etwa vorhandenes Silber wird durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Die Fällung des Kupfers geschieht entweder als Rhodanür — wie oben angegeben ist — oder durch Schwefelwasserstoff, wobei die Lösung genügend mit freier Säure zu versetzen ist, um das Ausfallen von Nickel und Zink zu verhüten. Das Filtrat vom Schwefelkupfer und die Waschwasser werden eingeengt; der grössere Theil der freien Säure wird verjagt. Der mit Wasser verdünnte Rückstand wird mit Natriumcarbonat vorsichtig versetzt, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, welchen man durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder in Lösung bringt. In diese fast neutrale Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis der Niederschlag von Schwefelzink nicht mehr zunimmt, fügt dann nur ein paar Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und leitet noch einige Zeit Schwefelwasserstoff hindurch. Man erhält das Zink als schneeweisses dichtes Sulfid, welches man nach zwölf Stunden abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem etwas Ammoniumnitrat zugefügt ist, vollständig auswäscht, und als Zinksulfid bestimmt. Aus dem Filtrat verjagt man den Schwefelwasserstoff und bestimmt das Nickel elektrolytisch, nachdem es durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt worden ist.

9) Zinn.

Uebersicht. Das Material zur Darstellung des Zinns bildet fast chliesslich das natürliche Zinnoxyd, der Zinnstein (Kassiterit); geringerer Bedeutung ist der Zinnkies, ein aus Zinnsulfid, Kupfer-r, Eisensulfür und Schwefelzink bestehendes Mineral. Der Zinn- gehört zu den schwieriger reducirbaren Oxyden; deshalb fallen Verschmelzen desselben zinnreiche Schlacken und Legirungen (z. B. aus Zinn und Eisen bestehenden Härtlinge), welche nochmals ver-itet werden und der Untersuchung ebenso wie der Zinnstein unter-n. Für die Zinnlegirungen sind die Untersuchungsmethoden auf m Wege die allein brauchbaren. Wenn für die Gehaltsbestimmung Zinnerzes auf den Hüttenwerken auch das trockene Probirverfahren zugt wird, so muss das Probegut doch häufig einer Vorbereitung assem Wege unterworfen werden, um diejenigen Oxyde zu entfernen, e gleichzeitig mit dem Zinn Reduction erleiden und sich mit dem- n legiren.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Trockene r combinirte trockene und nasse Proben.* (Ausführliches ber siehe Kerl, Metallurgische Probirkunst, 2. Aufl., S. 479 ff.) trockene Probe kann nur auf Substanzen angewendet werden, welche Zinn als Oxyd enthalten. Sie bezweckt die Reduction des Zinn- s und die Verschlackung der beigemengten Erden und Metalloxyde. das Zinnerz frei von anderen metallischen Oxyden und nur von g erdigen Beimengungen begleitet, so werden, nach Vorschrift der chen Zinnprobe, 5 g (ein Probircentner) mit 0,75 bis 1 g Kohlen- innig zusammengerieben und in eine sogenannte Kupfertute ein-gen; darauf schüttet man 12 bis 15 g eines Gemenges von zwei n Pottasche oder wasserfreier Soda und einem Theil Mehl nebst 1,25 g Boraxglas hinzu; nachdem endlich eine Kochsalzdecke und Stückchen Kohle hinzugegeben sind, wird die bedeckte Tute in Muffel oder im Windofen einer allmälig steigenden Temperatur setzt und nach dem Abflammen noch $^3/_4$ bis 1 Stunde der an-den Weissglühhitze überlassen. Nach dieser Zeit nimmt man Tiegel vorsichtig aus dem Ofen, lässt denselben erkalten und trennt den Zinnkönig von der Schlacke. Ist die Probe gut gerathen, so eint die Schlacke farblos oder schwach grünlich, der König zinnweiss, bar und blank; kleine Späne desselben werden vom Magneten nicht ogen. Das Zinn vereinigt sich nicht immer leicht zu einem einzigen lus. Sieht man in der Schlacke Körner eingemengt, so muss man elbe zerreiben, schlemmen und die Metallkörner mit dem Regulus en.

Die cornische Zinnprobe lässt das Erz (50 bis 100 g) 25 Proc. Anthracit und etwas Flussspath beschicken; sie erg Zinngehalt mit einem Verlust von etwa 10 Proc. — angeblich gleicher Verlust beim englischen Flammofenprocesse eintreten Probe also das im Grossen gewinnbare Metallquantum angeben erheischt noch eine Raffination des ausgebrachten Rohzinnes.

Da es schwierig ist, das reducirte Zinn in einem einzigen könige zu sammeln, so mischt Winkler das Erz (5 g) mit dem Gewichte Kupferoxyd, beschickt und schmilzt im Uebrigen wie gegeben worden ist. Man erhält hierbei eine grüngefärbte durch Schlacke und ein weisses sprödes Zinnkupferkorn. Von dem G desselben bringt man den Kupfergehalt des angewendeten Kupfe in Abzug; die Differenz stellt den Zinngehalt der Probe dar. hält nach dieser Methode einen höheren Zinngehalt, als ohne Zus Kupferoxyd.

Die Cyankaliumprobe nach Levol beugt dem durch d Temperatur, welche man zur Reduction des Zinns bei der deutsc cornischen Zinnprobe anwenden muss, durch Verflüchtigung ve ten Verluste vor, weil sie den Reductionsprocess bei niedrigere ratur vollendet. Bei derselben werden 2 g Zinnstein, welcher nöthig, durch Rösten und Behandeln mit Salzsäure (siehe unte bereitet worden ist, fein gepulvert, mit 20 Proc. Holzkohlenpulv gemengt und in einem Porcellantiegel $\frac{1}{4}$ Stunde lang in der stark geglüht; dann schüttet man gepulvertes Cyankalium Masse, erhitzt noch etwa 5 Minuten und erhält auf diese We Zinn in einem Regulus vereinigt und eine fast völlig zinnfreie S Enthält das Erz Kieselsäure, so bringt man ein Gemenge von 1(3 bis 8 g Eisenoxyd und 40 g Cyankalium in einen mit Kohl ausgefütterten Tiegel, bedeckt mit Cyankalium und dieses wieder Kohlenstaub, lutirt den Tiegel und erhitzt denselben $\frac{1}{2}$ bis 1 Stu eine hohe Temperatur. — Das Cyankalium muss frei von Sulf um die Bildung von Schwefelzinn zu vermeiden, welches in der S hinterbleibt.

Das hohe specifische Gewicht des Zinnerzes (6,8 bis 7) g dasselbe von erdigen Beimengungen, mit welchen es oftmals durch Schlämmen zu befreien. Dieses Reinigungsverfahren ist st zunehmen, wenn die Menge solcher Beimengungen nicht unbetr erscheint und kann in einem Becherglase oder auf dem Sichertr geführt werden. Die häufigen metallischen Begleiter des Zin lassen sich durch ein blosses Schlämmverfahren nicht entfernen. specifisches Gewicht dem des Zinnsteines sehr nahe liegt, oder d noch übertrifft (Wismuth, Wolfram, Arsenkies, Eisenglanz). Sie deshalb entweder mit Königswasser gelöst, welches den Zinnstei angreift, oder, wenn das Erz Zinnkies enthält, todtgeröstet, wor die Oxyde durch eisenfreie, farblose Salzsäure, welche man fast he

etwa eine halbe Stunde auf das Röstgut einwirken lässt, auszieht. gelbgefärbte Säure wird durch ein Filter gegossen, der Rückstand heissem Wasser gewaschen, dieses wieder durch das Filter gegeben l die Behandlung mit frischer Säure wiederholt, bis sich kein n mehr löst. Zuletzt wäscht man bis zum Verschwinden der sauren tion, trocknet den Rückstand im Glase und auf dem Filter, verbrennt s und unterwirft beide Rückstände dem reducirenden und solvirenden melzen. Bei einem grösseren Wismuthgehalte trübt sich das Waschser von basischem Wismuthsalz; man muss in solchem Falle mehr mit verdünnter Salzsäure und dann erst mit Wasser decantiren. — fram wird von der Salzsäure gar nicht, wohl aber durch Schmelzen Monokaliumsulfat zersetzt. Zinnsilicat wird von Salzsäure nur unständig angegriffen, schmelzendes Monokaliumsulfat zerlegt es vollmen, ohne Zinnoxyd zu lösen. Die Schmelze wird mit Wasser, dem s Salzsäure zugesetzt ist, aufgekocht und mit warmem Wasser gehen; die Basen gehen hierbei in Lösung, während Zinnoxyd, Kiesele und Wolframsäure zurückbleiben. Letztere kann durch Ammoniak ezogen werden, doch geht sie auch, wie die Titansäure, beim reduden Schmelzen in die Schlacke über. Enthält die Probe Blei, wie Emaille, so erhält man durch die Reduction ein bleihaltiges Zinn, aus hem letzteres durch Salpetersäure als Zinnoxyd ausgeschieden wird.

Nasse Proben. Maassanalytische Proben. Jodometrisches fahren nach Lenssen. Nach dieser Methode wird das Zinn, hes als Zinnchlorür vorhanden sein muss, durch Jodlösung oxydirt; Blaufärbung von zugesetztem Stärkekleister zeigt den Endpunkt Oxydation an. Um das Zinn des Zinnerzes in Zinnchlorür überhren, reducirt man dasselbe durch Glühen mit Kohle, wie Levol chreibt, und extrahirt das Metall mit heisser Salzsäure. Sicherer ge eine vollständige Aufschliessung dadurch, dass man den feingerten Zinnstein, nachdem er mit Königswasser digerirt worden n einem innen vergoldeten Silbertiegel mit der vierfachen Menge mhydroxyd etwa 30 Minuten lang bei schwacher Rothgluth lzt, die Schmelze nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure löst aus der Lösung das Zinn durch Zink ausfällt. Das moos- oder mmartig ausgeschiedene Zinn löst sich leicht in Salzsäure, besonders rührung mit einem Platindraht oder Blech. Um Oxydation zu vern, nimmt man die Auflösung zweckmässig im Kohlendioxydstrome Die Oxydation des Zinnchlorürs durch Jod geschieht vollständig in Gegenwart von Alkali. Man versetzt daher die zu titrirende ng mit einer hinreichenden Menge Kalium-Natrium-Tartrat und mit überschüssigem Mononatriumcarbonat, fügt Stärkelösung hinnd titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung; 1 ccm derselben zeigt 0,0059 g an. Hat man den Zinngehalt des krystallisirten Zinnchlorürs, in der Färberei vielfach angewendeten Salzes, zu prüfen, so löst

man eine abgewogene Menge desselben in Wasser und titrirt, n
man mit Tartrat und Mononatriumcarbonat versetzt hat.

Gewichtsanalytische Proben. Bestimmung als Oxyd. 1
stein wird mit verdünntem Königswasser digerirt und der gew
und getrocknete Rückstand in einem im Inneren vergoldeten Silb
bei schwacher Rothgluth mit der vierfachen Menge Kaliumhy
aufgeschlossen. Um die Mischung inniger zu machen, wird da
in wenig warmem Wasser gelöst, der aufs Feinste gepulverte Z
in die Füssigkeit eingerührt und das Gemenge im Tiegel zur
verdampft. Den Silbertiegel stellt man beim Glühen in einen als
dienenden Thontiegel. Die Schmelze behandelt man mit verdünnt
säure und dampft die Lösung zur Trockne; dann löst man wie
Salzsäure unter Erwärmen, filtrirt und fällt aus dem Filtrate d
mittelst Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzinn wird filtrirt, mit
in dem etwas Ammoniumnitrat gelöst ist, ausgewaschen, getrock
durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt. Zu diesem Zwecke tren
das Sulfid möglichst vollständig vom Filter, äschert dieses im gew
Porcellantiegel ein, befeuchtet die Asche mit Salpetersäure und
zum Glühen. Dann giebt man das Schwefelzinn in den wieder erk
Tiegel, erhitzt zuerst gelinde bei aufgesetztem Deckel, erst dann
man das Geräusch des decrepitirenden Schwefelzinns nicht meh
nimmt, unter Luftzutritt. Auch jetzt wendet man zu Anfang nur
Hitze an, welche man zu starkem Glühen steigert, sobald keine me
Bildung von Schwefeldioxyd mehr stattfindet. Zuletzt legt m
Stückchen Ammoncarbonat in den Tiegel, verflüchtigt dasselbe, um
Mengen Schwefelsäure zu vertreiben, und glüht nochmals stark
Zinnoxyd enthält 78,67 Proc. Zinn.

Erzeugniss. Handelszinn. Zur Analyse des käuflichen
ist von Millon und Morin [1]) folgendes Verfahren angegeben word
eine Flasche von etwa 100 ccm Inhalt werden 1,5 g fein zertheilte
eingetragen; die Flasche wird mit rauchender Salzsäure beinahe an
und mit einem Stopfen, welcher eine Gasentbindungsröhre trägt
schlossen. Die Röhre wird mit einem Kugelapparate (U-Röhre m
geblasenen Kugeln oder einer Volhard-Fresenius-Flasche) verb
welcher mit Goldchloridlösung gefüllt ist. Das Zinn löst sich, ohn
Wärme angewendet wird, in etwa 24 Stunden vollständig auf. Alles
entweicht als Arsenwasserstoff, welcher in der Goldlösung zu Arse
oxydirt wird. Antimon soll nicht in Antimonwasserstoff verw
werden. Nach Auflösung des Zinns hinterbleibt in der Kochflasc
schwarzes Pulver, welches Antimon, Kupfer und Wismuth, sowi
Spuren von Eisen enthält. Man giesst die Lösung von dem Pulv
entfernt den Rest derselben durch Auswaschen, und löst das Pul

[1]) Fresenius, Zeitschr. 2, 440.

…ender Salzsäure, welcher einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt …; Antimon und Kupfer werden nach der Fällung durch Schwefel…rstoff mittelst Kaliumsulfid getrennt. Aus der Goldchloridlösung, …e das Arsen als Arsensäure enthält, wird das Gold durch Oxal…e ausgeschieden und die Arsensäure als Ammoniummagnesiumarsenat …t. Aus der salzsauren Lösung schlägt man Zinn und Blei mit …efelwasserstoff nieder und trennt die beiden Sulfide durch Erwärmen …Schwefelammonium, in welchem man Schwefel aufgelöst hat. In dem …ate vom Schwefelwasserstoffniederschlage bestimmt man Eisen und … — Die Methode eignet sich nur zur Analyse des käuflichen Zinns, … der Zinnlegirungen.

Um kleinere Mengen Blei im Zinn nachzuweisen, kocht man das …geschabte Zinn mit nicht zu starker Salpetersäure, bis vollständige …ation erfolgt ist und versetzt die vom Zinnoxyd abfiltrirte Lösung …Kaliumjodid. Ein gelber Niederschlag von Jodblei erscheint auch … deutlich, wenn das Zinn nur $^1/_{1000}$ Blei enthält.

Legirungen. *Zinn-Blei* (Schnellloth, bleihaltige Zinnfolie, ver…itetes Zinn). Siehe S. 547.

Zur raschen Bestimmung des Bleies in Zinnlegirungen verfährt …Schwartz (Chemiker-Zeitg. 1888, S. 52) in folgender Weise. 1 g der … fein ausgewalzten Legirung wird mit 20 ccm concentrirter Salzsäure …de erwärmt, wodurch binnen einer halben Stunde Lösung erfolgt. …e einen etwa zurückbleibenden Metallschwamm zu berücksichtigen, … sodann Bromwasser bis zur völligen Lösung zugesetzt, behufs Ent…ung des Bromüberschusses zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten … etwa 100 ccm verdünnt und die Lösung unter starkem Umschwenken …dünnem Strahle in eine Lösung von 40 g krystallisirtem Natriumsulfid …150 ccm Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Schwefelblei wird …irt, gewaschen, sammt dem Filter in einer mit Trichter versehenen …ellanschale mit 10 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 oxydirt, …auf mit 5 ccm Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Das gewogene …sulfat wird mit basisch weinsaurem Ammon (100 g Weinsäure mit …procentiger Ammoniaklösung auf 1 Liter gebracht) bis auf Spuren … Zinnoxyd gelöst, welche von Bleisulfat abgerechnet werden.

Zinn-Kupfer. Man scheidet die beiden Metalle durch Behandeln … Salpetersäure und fällt das gelöste Kupfer elektrolytisch oder als …fersulfid. Um das Zinnoxyd frei von Kupfer zu erhalten, soll man … möglichst dichter Form abscheiden. Nach Busse[1]) erreicht man … dadurch, dass man zu etwa 1 g der Probe 6 ccm Salpetersäure vom …cif. Gew. 1,5 und 3 ccm Wasser fügt; sobald die Einwirkung vorüber … erhitzt man und verdünnt darauf mit 50 ccm kochendem Wasser. Zinnoxyd setzt sich rasch ab und wird mit heissem Wasser ausge-

1) Fresenius, Zeitschr. 17, 63.

ellantiegel, befeuchtet es mit etwas Salpetersäure und verwandelt es h vorsichtiges Rösten in Zinnoxyd. — Ist das Arsen in der Legirung ker vertreten, so dass es nicht mit seiner ganzen Menge vom Zinn- l zurückgehalten wird, sondern zum Theil in Lösung bleibt, so wird die Legirung vortheilhafter in Königswasser lösen, Kupfer, Zinn l Arsen durch Schwefelwasserstoff ausfällen, durch Kochen der Sulfide Schwefelnatrium Zinn und Arsen vom Kupfer trennen, und nachdem aus der Lösung der Sulfhydrate die Sulfide durch Salzsäure aus- llt hat, die Trennung des Schwefelzinns vom Schwefelarsen durch zen im Schwefelwasserstoffstrome, wie eben beschrieben, ausführen. durch Salzsäure ausgefällten Sulfide von Arsen und Zinn kann man in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat lösen und, nachdem Chlor durch Erwärmen ausgetrieben, das Arsen nach dem Verfahren E. Fischer und F. Hufschmidt (siehe S. 627 f.) abdestilliren. Aus Rückstande fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff.

Die Legirung, welche zur Ausprägung der deutschen Bronzemünzen t, besteht aus 95 Proc. Kupfer, 4 Proc. Zinn, 1 Proc. Zink.

Zinn-Antimon s. S. 628.

Zinn-Eisen. (Härtlinge.) Zinn und Eisen bilden krystallinische rungen nach atomistischen Verhältnissen. Dieselben sind nicht eifbar von Salpetersäure und werden von Salzsäure nur langsam t. Beim Verschmelzen des Zinnsteines bilden sich dieselben eben- , erscheinen jedoch meistens mit grösseren Mengen Zinn verbunden, hes theilweise schon durch Aussaigern von der eigentlichen Zinn- legirung getrennt werden kann. Zur Analyse löst man diese Le- ngen in Königswasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff.

10) Wismuth.

Uebersicht. Das Wismuth kommt in der Natur hauptsächlich gen, ferner als Schwefelwismuth oder oxydirt als Wismuthocker Seltener sind Verbindungen des Schwefelwismuths mit Schwefel- r, Schwefelblei und anderen Schwefelmetallen, noch seltener die indungen mit Selen und Tellur. Wismuthreiche Hüttenproducte n beim Verschmelzen wismuthhaltiger Nickel- und Kobalterze. Beim eiben wismuthhaltiger Bleie geht das Wismuth erst in die zuletzt nden Glätten, beim Feinbrennen des Silbers in die Herdmasse über. diesen oxydirten Producten wird es durch Extraction auf nassem ge als basisches Chlorid gewonnen. Auch der Reinigungsprocess, chem der geröstete Zinnstein unterworfen werden muss, liefert muthoxychlorid. Die trockenen Proben ergeben in der Anwendung oxydirte und geschwefelte Wismuthverbindungen Resultate von hin-

ıng von (Ni, Co) As verlangt — es ist dies an dem Arsen-
ᴋennen, welchen eine Probe beim Erhitzen in einer unten
ι Glasröhre ergiebt — so wird die abgewogene Menge (5 g)
egel geglüht, um den Ueberschuss an Arsen auszutreiben.
Probe bringt man mit 1,25 bis 1,5 g dickem Eisendraht
dem zu erwartenden Wismuthgehalt, mit 2,5 bis 10 g reinem
nalien oder feinen Schnitzeln in eine sogenannte Bleitute und
dem zwei- bis dreifachen Gewichte Potasche und Mehl und
Boraxglas. Nachdem man darüber eine Kochsalzdecke gegeben
selbe ein Stückchen Kohle von der Grösse einer Haselnuss
etzt man die bedeckte Tute in die schwach glühende Muffel ein.
die gelbe Flamme, welche die aus dem verkohlenden Mehle
ı Gase erzeugen, verschwunden ist, steigert man die Hitze
ieselbe nach dem erfolgten Aufschäumen der Masse, welches
uftreten schnell verschwindender Kohlenoxydflämmchen be-
noch etwa $^1/_2$ Stunde bei starker Rothgluth andauern. In
›de hält man die Muffel geschlossen und legt Holzkohle vor
Das Schwefelwismuth wird theils durch das Eisen, theils
Alkali entschwefelt. Die Legirung von Silber und Wismuth,
ın das Silber die drei- bis vierfache Gewichtsmenge des Wismuths
ausgeplattet werden kann, wird durch vorsichtiges Schlagen
ımmer von dem mit Schwefeleisen überzogenen Eisen getrennt.
›nheit von Arsen bemerkt man, dass der Regulus nicht nur
ıthsilber, sondern noch aus einer grauen, das Nickel und
ıaltenden Speise besteht, welche ebenfalls mit dem Hammer
abtrennen lässt. Zieht man vom Gewichte der Wismuth-
ng das Gewicht des zugesetzten Silbers ab, so erhält man
thgehalt der Probe. Enthält das Erz auch Silber, so muss
t desselben durch besondere Probe bestimmt und vom Wismuth-
gezogen werden. Das Blei des Erzes sammelt sich zum
Theile im Wismuthsilberregulus an und macht eine Scheidung
Wege nothwendig. Geringere Mengen Schwefelkupfer werden
Probe mit verschlackt.

lt das Erz Kobalt, Nickel oder Kupfer im oxydirten Zustande,
dieselben zuvor in der Tute mit Arsen geglüht werden, um
er in Speise übergeführt werden zu können. Antimon ist
ıergehendes Rösten zu entfernen.

se Proben. Uebersicht. Dieselben werden vorzugsweise
cheidung des bei der trockenen Probe ausgebrachten Wismuth-
on den beigemengten Metallen angewendet. Von den Methoden,
ur maassanalytischen Bestimmung des Wismuths angegeben
ind, hat die Technik keine sich angeeignet.

ichtsanalytische Methoden. Für oxydische Wismutherze
ocker) und Producte (Testasche, wismuthhaltiger Herd und

Man hat versucht, das Arsen aus der salpetersauren Lösung des auths nach der Methode von Bettendorf durch Zinnchlorür zu ι. Es entsteht ein brauner oder braunschwarzer Niederschlag von lischem Arsen, welcher, nachdem sich derselbe abgesetzt hat, auf genem Filter gesammelt und nach sorgfältigem Auswaschen mit ıure und Wasser getrocknet und gewogen wird.

)ieser Niederschlag enthält aber auch Selen, Tellur und in chemischer ıdung mit denselben Silber und Kupfer; derselbe darf daher nicht Veiteres als Arsen, ja selbst nicht als arsenhaltig angesehen werden, n bedarf noch besonderer Untersuchung.

um Nachweise des Tellurs löst man etwa 10 g Wismuth in einem zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure, lässt abkühlen und st mit einer Lösung von Schwefligsäure. Es entsteht ein schwarzer schlag von Tellur, welcher nach längerem Stehen filtrirt wird. s Tellur frei von Wismuth zu erhalten, löst man dasselbe in bromr Salzsäure, verdampft, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und r auf und fällt nochmals mit Schwefligsäure.

egirungen. *Zinn — Blei — Wismuth — Cadmium* l's Metall). Die Trennung von Zinn, Blei und Wismuth ist bereits hergehenden aufgeführt worden. Das durch Salpetersäure abgeme Zinnoxyd enthält noch Wismuth und Blei und muss daher em Glühen mit Soda und Schwefel geschmolzen werden. Die nach uflösen der Schmelze zurückbleibenden Sulfide von Blei und Wisverden in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit dem Filtrate innoxyd vereinigt; das mit Natriumsulfid verbundene Zinnsulfid us der Lösung gefällt und durch Rösten in Oxyd verwandelt. Abscheidung des Bleies als Sulfat und des Wismuths als Oxyfällt man aus dem eingedampften Filtrat das Cadmium durch elwasserstoff, löst das ausgewaschene Sulfid in heisser Salzsäure llt durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat. Das ımcarbonat wird erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit dem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen entfernt man es ıst sorgfältig vom Filter, tränkt dieses mit Ammoniumnitrat und es für sich ein; dann bringt man auch die Hauptmenge des in den Tiegel, und glüht so lange, bis das Gewicht constant Die Einwirkung reducirender Gase auf das Cadmiumoxyd ist zu len.

11) Antimon.

ebersicht. Die grösste Menge des Antimons wird aus der elverbindung desselben, dem Grauspiessglanzerze (Antimon-), Sb_2S_3, gewonnen. Rothspiessglaserz (Antimonblende),

$Sb_2O_3 2 Sb_2S_3$, und Antimonblüthe, Sb_2O_3, werden ebenfalls verhüt Die leichte Flüchtigkeit des Metalls und seiner Verbindungen mit Schw und Sauerstoff sind Ursache, dass die trockenen Proben zu ger Gehalte ergeben und sich deshalb besser zur Controle des Hü betriebes als zur genauen Gehaltsbestimmung der Erze eignen. Ge Ergebnisse werden nur nach den Methoden auf nassem Wege erh Dieselben sind, wenn es die Bestimmung des Antimons in gewissen M mischungen gilt, umständlich und schwierig.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Troc Proben.* α) Probe auf Antimonium crudum (Antimonsu Da das Schwefelantimon schon bei mässiger Rothgluth schmilzt, so es sich von der schwer schmelzenden Gangart durch einen Saigerpr trennen. Man wendet zu dieser Probe etwa 500 g Erz in hasel grossen Stücken an, welche in einem durchlöcherten Thontiegel zur Aufnahme des ausgesaigerten Schwefelantimons in einen zw Tiegel eingesetzt ist, bei möglichstem Luftabschluss erhitzt we Die Rückstände sind stets noch antimonhaltig, besonders wenn da nicht reich ist; die Probe ist daher nur zur Ermittelung der lichen Ausbeute, nicht zur Bestimmung des Gesammtantimonge anwendbar.

β) Probe auf metallisches Antimon. Die bereits erw Flüchtigkeit des Antimonoxyds und des Antimonsulfids sowie die Ne der Antimonverbindungen, in die Schlacke überzugehen, sind eine von Verlusten auch für diese Proben. Geschieht die Entschwefelun Antimonglanzes durch alkalische Zuschläge, so hält das entstehende A sulfid einen Theil des Schwefelantimons in der Schlacke zurück; man diese Sulfidverbindung durch Eisenzusatz zu zerlegen, so leicht Eisen in den Regulus über.

γ) Probe mit Blutlaugensalz und Cyankalium nach L 5 g des Erzes werden mit dem doppelten Gewichte entwässerten laugensalzes gemengt und in einem Thontiegel mit dem halben Gew (2,5 g) Kaliumcyanid bedeckt. Man setzt die Mischung während Viertelstunde einer, die Kirschrothgluth nicht überschreitenden T ratur aus. Durch Zersetzung des Blutlaugensalzes wird Eisen in Vertheilung frei und wirkt als Niederschlagsmittel. Der ausgeb monregulus, welcher bis 72 Proc. des Schwefelantimons bet (berechneter Gehalt 71,51 Proc.), enthält 2 bis 3 Proc. Eisen. den Gehalt des Regulus an reinem Antimon bestimmen, so beh das Pulver desselben mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, w gebildete Antimonantimonat aus und reducirt den getrock kstand, nachdem er auf dem Bleischerben sammt dem Filter g orden ist, durch Schmelzen mit schwarzem Flusse. Enthält der R Blei und Schwefel, so werden diese Elemente sich zum grossen der beim Antimon befinden.

Nasse Proben. 1) *Maassanalytische Methoden.* Die Bestim-
ɪg des Antimons nach dem maassanalytischen Verfahren gelingt zwar
hinreichender Genauigkeit, doch wird dieselbe durch manche das
mon gewöhnlich begleitende Metalle beeinträchtigt, so dass also die
ergehende Anwendung von Trennungsmethoden selten zu umgehen ist.

α) Verfahren mit Zinnchlorür nach Weil. Das Princip dieses
ahrens ist bereits beim Kupfer (S. 490) erörtert worden. Als Maass-
igkeiten dienen die a. a. O. beschriebene Normalkupferchloridlösung
die darauf gestellte Lösung von Zinnchlorür; das Antimon darf nur
ntimonchlorid vorhanden sein. Man löst 2 bis 5 g des Erzes in
grösseren Menge Salzsäure unter allmäligem Zusatz kleiner Por-
n Kaliumchlorats, fügt zur Lösung Kaliumpermanganat, bis eine
ende Röthung eintritt, und kocht, bis dieselbe wieder zerstört ist,
die Dämpfe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläuen. Statt des
mchlorats darf man nicht etwa Königswasser nehmen, weil dieses
Kochen nur schwierig vollständig zerstört wird; auch bietet die
endung des Kaliumchlorats den Vortheil, dass durch das Chlor-
m der Verflüchtigung geringer Mengen Antimonchlorür vorgebeugt
. Man verdünnt die Flüssigkeit mit einer wässerigen 5- bis 10 pro-
gen Weinsäurelösung auf 250 ccm, bringt 10 ccm davon in eine
e Porcellanschale, fügt 10 ccm der Normalkupferlösung hinzu, ver-
ɪft etwa auf die Hälfte, versetzt mit 25 ccm Salzsäure, erhitzt wieder
lässt aus der Bürette Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung hinzu-
n. Von dem verbrauchten Volumen wird das der Kupferchlorid-
ɪg entsprechende abgerechnet. Dieselbe Menge Zinnchlorür, welche
wichtstheil Kupfer anzeigt, entspricht 0,9606 Gewichtstheilen Anti-
wenn Sb = 122, oder 0,9448 Gewichtstheilen, wenn Sb = 120
nommen wird. Enthält das Erz bereits Kupfer, so lässt man die
te Lösung über Nacht stehen, damit sich das Kupferchlorür oxydire
bestimmt mit Zinnchlorür das Kupfer allein.

β) Bestimmung des Antimonoxyds in alkalischer Lösung
:h Jod nach Mohr. Ist das Antimon als Antimonoxyd in Lösung
ntimonsulfid wird durch Erwärmen mit Salzsäure als Antimontri-
rid gelöst — so versetzt man die Lösung oder einen aliquoten Theil
elben, welcher etwa 0,1 g Antimonoxyd enthält, mit Weinsäure oder
nettesalz und neutralisirt nahezu mit Natriumcarbonat. Hierauf
t man 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Mononatriumcarbonat
HCO_3) hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$-Jodlösung, bis durch die blaue
be der zugesetzten Stärkelösung die Beendigung der Reaction ange-
gt wird. Wenn auch die Färbung bald darauf wieder verschwindet,
darf man sich dadurch nicht verleiten lassen, noch mehr Jodlösung
zuzufügen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $Sb_2O_3 + 2J_2$
$2Na_2O = Sb_2O_5 + 4NaJ$; zwei Atome verbrauchtes Jod zeigen
mit ein Atom Antimon an. — Bei dieser Probe erfolgt die Oxydation
Antimonoxyds um so rascher und vollständiger, je mehr Mono-

natriumcarbonat zugegen ist. Daher ist es nöthig, stets unter g…
Bedingungen zu arbeiten.

2) *Gewichtsanalytische Methode.* Man schmilzt das feingep…
Erz mit 3 Theilen Natriumcarbonat und 3 Theilen Schwefel ode…
theilhafter) mit vorsichtig entwässertem Natriumthiosulfat in …
Porcellantiegel, zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus, filtr…
unlöslichen Schwefelmetallen ab und fällt die Lösung mit Sal…
Der Niederschlag enthält Antimon- und Arsensulfid neben freiem Sch…
Die Menge des letzteren, welche belästigend für die folgenden …
tionen werden kann, wird beträchtlich herabgemindert, wenn …
statt Soda und Schwefel entwässertes Natriumthiosulfat anwendet…
sich der Niederschlag klar abgesetzt, so wird derselbe filtrir…
vollständig ausgewaschen. Enthält das Erz Arsen, so verschliess…
den Trichter von unten, füllt ihn mit einer Lösung von Ammo…
carbonat und lässt dieselbe zwölf Stunden einwirken. Man öffnet…
den Verschluss und wäscht, nachdem die Lösung abgelaufen, das zu…
bleibende Antimonsulfid mit Wasser aus, welchem Ammoniumcar…
zugesetzt worden ist. Das Antimon wird entweder nach S. 51…
schwarzes Antimonsulfür, oder als Antimonantimonat (Sb_2O_4) ge…
Im ersteren Falle muss der mit Salzsäure gefällte Niederschlag …
wogenem Filter gesammelt und nachdem er von Arsen befreit …
ist, getrocknet und gewogen werden, ehe man einen Theil de…
durch Erhitzen entwässert und von beigemischtem Schwefel befre…
anderen Falle bringt man das Antimonsulfid in einen gewogenen Por…
tiegel, löst das auf dem Filter Zurückgebliebene mit Ammonium…
und lässt die Lösung in den Tiegel einfiltriren. Man dampft au…
Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tr…
Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42, behandelt denselben darauf mi…
acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure und läss…
Säure auf dem Wasserbade allmälig verdampfen, wobei der ausge…
dene Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Durch vorsichtige…
hitzen und Glühen wird die Schwefelsäure verjagt und die Ant…
säure in Sb_2O_4 verwandelt. (Da letzteres nach Bunsen durch zu …
Erhitzen unter Sauerstoffverlust in Antimonoxyd übergeht, so fall…
nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate bei nicht sehr sorgfält…
Arbeiten leicht etwas zu niedrig und nicht immer übereinstimmend…

Erzeugniss. Antimonium crudum. Das durch Auss…
erhaltene Antimonsulfid, das Antimonium crudum, kommt …
in 6 cm starken Tafeln in den Handel; es soll ein strahlig krystallin…
Gefüge, eine dem Graphit ähnliche Farbe haben und metallglänzend…
Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind Blei-, Eisen- und Ar…
sulfid, auch Kupfersulfid tritt bisweilen auf. Durch Schmelzen des…
gepulverten Productes mit entwässertem Natriumthiosulfat trennt…

n und Arsen von den in Alkalisulfiden unlöslichen Metallsulfiden; nnung von Antimon und Arsen geschieht nach S. 513 oder 627.

timonregulus. Das metallische Antimon des Handels pflegt mit geringen Mengen Schwefel durch Kupfer, Blei, Arsen und erunreinigt zu sein; auch geringe Mengen von Wismuth, Nickel balt sind in einigen Sorten gefunden worden. Die Ermittelung Bestandtheile ergiebt sich aus dem unmittelbar Vorhergehenden. Antimon erscheint fast silberweiss; das unreine besitzt einen Stich uliche. Das Metall hat ein besonderes Bestreben zur Krystallisation, grösseren Massen im Flammofen dargestellte erstarrt grob kry-sch. Als Kriterium der Reinheit gilt im Handelsverkehre eine auf eren Fläche des Regulus auftretende, durch radial verlaufende Linien gebildete Zeichnung, der sogenannte „Stern", welchem duct den Namen „Regulus antimonii stellatus" verdankt. Dieses ichen bildet sich aber auch bei sehr reinem Metall nur dann aus, es unter einer Schlackendecke und ohne Erschütterung erstarren Das Fehlen des Sternes ist sonach noch kein sicherer Beweis Verunreinigung.

egirungen. 1) *Antimonblei* (Hartblei, Letternmetall) siehe

bstriche. Das Hartblei wird aus den oxydischen Massen dar-t, welche beim Raffiniren des Werkbleies sich bilden. Dieselben en das Arsen und Antimon als Bleiarsenat und -antimonat. Ist rkbleie auch Zinn enthalten, so oxydirt sich dasselbe auf dem zuerst und bildet eine unschmelzbare pulverige Verbindung von ure und Bleioxyd.

ur Analyse dieser Hüttenproducte wägt man etwa 0,5 bis 1 g der hst feingepulverten Probe ein und schmilzt dieselbe im Porcellan-mit der dreifachen Menge Soda und Schwefel. Die Schmelze wird rmem Wasser ausgelaugt, die ungelösten Schwefelmetalle werden rt und mit Wasser, dem etwas Natriumsulfidlösung hinzugemischt sgewaschen. Die Lösung der Schwefelmetalle wird mit Salzsäure h angesäuert, der gebildete Schwefelwasserstoff durch Erwärmen urch einen raschen Strom Kohlendioxyd ausgetrieben, die gefällten elmetalle werden auf ein Filter gebracht. Ist der Abstrich frei von so verfährt man zur Trennung und Bestimmung von Arsen und n, wie S. 513 oder 627 angegeben. Ist der Niederschlag zinnhaltig, ient man sich zur Trennung des Verfahrens von H. Rose. Man et den Niederschlag und zieht den überschüssigen Schwefel durch elkohlenstoff aus. Darauf bringt man die Schwefelmetalle in eine lanschale, wobei man das am Filter Haftende so vollständig wie h abreibt und oxydirt dieselben mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5. sich die Schwefelmetalle zu Klümpchen vereinigt, so muss man

enen Rohmaterial dargestellt werden kann. Dieselben sind Sub-
onsproben und bieten nur geringe Genauigkeit. Zur Ermittelung
rsengehalts von Erzen und Hüttenproducten dienen die Proben auf
n Wege oder eine Combination von trockener und nasser Probe.
d darum an dieser Stelle von den trockenen Probirverfahren völlig
hen.

ohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte. *Com-te trockene und nasse Probe.* Dieses Verfahren wurde . **Reich** angegeben und ist in der Form, welche es durch **ichter** erhalten hat, auf den Freiberger Hüttenwerken üblich. e beruht darauf, dass das Arsen in Arsensäure übergeführt und Silberlösung gefällt wird. In dem Niederschlage wird das Silber ckenem Wege bestimmt und daraus der Arsengehalt der Probe net. 0,5 g der Probesubstanz werden in einem Porcellantiegel mit nter Salpetersäure versetzt und auf heissem Sandbade fast voll- eingedampft. Hierauf setzt man das zwei- bis dreifache Gewicht ies Natriumcarbonat und fast ebensoviel Salpeter hinzu und schmilzt Muffel oder über der Lampe, bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem len zieht man die Schmelze mit heissem Wasser aus, filtrirt, säuert alische Lösung mit Salpetersäure an und erwärmt auf einer heissen um das Kohlendioxyd auszutreiben. Man neutralisirt hierauf mit Ammoniak, erwärmt und versetzt mit einem hinreichenden chuss von Silbernitrat. Die Flüssigkeit muss nun mit Ammoniak neutralisirt werden, damit sämmtliches Arsen als braunrothes rsenat, Ag_3AsO_4, gefällt werde, ohne dass sich dem Niederschlage xyd beimengt. Zu diesem Zwecke bringt man das Becherglas eine Bürette mit verdünntem Ammoniak und lässt unter fort-dem heftigem Umrühren langsam Ammoniak zutropfen. Das rsenat ballt sich durch Umrühren zusammen und setzt sich rasch len. Sobald ein neuer Tropfen Ammoniak in der klaren Flüssig-er dem Niederschlage keine Wolke von Silberarsenat mehr hervor- — eine geringe Menge Silberoxyd ist, wie L. W. Mc Cay ge-at, in der Ammoniumnitrat haltenden Flüssigkeit löslich — und action der Lösung mit empfindlichem Lackmuspapier sich gerade ch alkalisch zeigt, lässt man nach nochmaligem Umrühren abkühlen, und wäscht den Niederschlag sorgfältig aus. Nachdem derselbe knet worden ist, wird er vom Filter entfernt, das Filter auf einem ben eingeäschert, der Niederschlag zur Asche gegeben, mit Probir-schickt und nach dem Ansieden auf der Capelle abgetrieben. Aus Gewichte des Silberkorns berechnet man den Gehalt der Probe an . 100 Gewichtstheile Silber entsprechen 23,16 Gewichtstheilen lischem Arsen oder 30,57 Gewichtstheilen Arsenigsäure.

Maassanalytische Methoden. α) Pearce's Modification eich'schen Verfahrens. Der Niederschlag von Silberarsenat

ation der Arsensäure Anlass geben kann, in Nitrat zu verwandeln, an der Tiegel bedeckt und zuerst etwa 15 Minuten lang gelinde, darauf er zu starker Rothgluth erhitzt. Der auf dem Filter verbliebene Rest s Salzes wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser in en untergestellten grösseren Porcellantiegel gewaschen, zur Trockne dampft und geglüht. Man hat dann alle Arsensäure als Magnesium-oarsenat, $Mg_2As_2O_7$, gewogen. Dasselbe enthält 49,867 Proc. As 65,827 Proc. As_2O_3.

β) **Bestimmung als Silberarsenat nach Leroy W. Mc Cay.** : nach Reich's Verfahren erhaltene Niederschlag von Silberarsenat d durch Decantation gewaschen, in wenig Ammoniak gelöst, die Lösung iner gewogenen Platinschale eingedampft, getrocknet und als Ag_3AsO_4 rogen. Der Niederschlag enthält 16,206 Proc. As, entsprechend 392 Proc. As_2O_3.

Erzeugniss. Das Arsen kommt als Fliegenstein, als Arsenigsäure senik, Weissglas) oder als Schwefelarsen (Rothglas und Gelbglas) in Handel.

Metallisches Arsen, der Fliegenstein, wird durch Sublimation Arsenkies erhalten. Die Verunreinigungen, welche ihm beigemischt ı können, werden sonach nur aus geringen Mengen mitgerissenen en- und Arsensulfids bestehen. Sollte zur Bestimmung des Werthes Beurtheilung nach dem äusseren Ansehen oder die Ermittelung des engehaltes nicht genügen, so müsste zunächst eine Schwefelbestimmung genommen werden. Auflösen der Probe in Königswasser, Eindampfen überschüssiger Salzsäure zur Zerstörung aller Salpetersäure und lung durch Baryumchlorid führt zum Ziele. Der Eisengehalt kann urch ermittelt werden, dass man etwa 5 g der feingepulverten Probe dem gleichen Gewichte Schwefel mengt und in einem grösseren se'schen Tiegel im Wasserstoffstrome unter einem guten Abzuge itzt. Das Eisen bleibt als Eisensulfür zurück.

Arsentrioxyd (As_2O_3), welches als Mehl oder Weissglas in den idel kommt, ist gleichfalls ein Sublimationsproduct. Das erstere senmehl) wird aus Flugstaub auf einem Flammofenherde mit rauch-r Feuerung verflüchtigt und in langen Canälen condensirt. Als unreinigung kann, wenn nicht grobe Verfälschung vorliegt, nur asche in geringen Mengen auftreten. Der Arsenik muss sich daher ig oder bis auf unbedeutende Spuren verflüchtigen lassen. Zeigt ı bei vorsichtig geleiteter Sublimation, d. h. bei möglichst niedriger nperatur, der erste Anflug etwas röthlich gefärbt, so ist der Arsenik as schwefelhaltig. Man beobachtet diesen Umstand am besten, ın man die Sublimation in einer Porcellanschale vornimmt, welche einer anderen Porcellanschale oder einer Glasschale bedeckt ist, und

wenn man das Erhitzen sofort unterbricht, sobald die ersten Dä auftreten. — Besitzt das Arsenmehl einen Stich ins Röthliche, so derselbe von Selen verursacht sein. Dasselbe kann, da es in sehr f Vertheilung im Arsenik vorhanden ist, dem Mehle durch Erhitzen einer Lösung von Cyankalium entzogen werden; aus dieser Lösung es durch Uebersättigen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt

Weissglas wird durch Sublimation des Arsenmehles aus ei Kesseln erhalten und muss daher in noch höherem Grade rein sei dieses.

Rothes Arsenglas ist eine nicht gesättigte Verbindung des A mit Schwefel; es wird durch Sublimation von Arsenkies mit Sch oder Schwefelkies dargestellt. Als Verunreinigungen können i rissene Schwefelmetalle — Blei- und Eisensulfid — auftreten. Die bleiben beim Erwärmen des gepulverten Rothglases mit Kalium lösung oder mit Kalilauge und Schwefel zurück. (Behandelt ma gepulverte Rothglas mit Kalilauge allein, so bleibt ein schwarzer stand von metallischem Arsen.)

Gelbglas ist glasartige Arsenigsäure, welche durch Zusat etwas Schwefel bei der Sublimation gelb gefärbt worden ist.

13) Quecksilber.

Uebersicht. Für die Gewinnung des Quecksilbers ist da kommen des gediegenen Metalles und vor allem der Schwefelverbi desselben, des Zinnobers, von Wichtigkeit. Seltene natürlich vo mende Verbindungen des Metalles sind das Quecksilberhornerz, H das Selenquecksilber und das Silberamalgam, dessen Queck gehalt in weiten Grenzen schwankt. Quecksilber bildet auch ein standtheil mancher Fahlerze und wird in Ungarn aus denselben gew In den Rückständen der Amalgamation der Erze findet sich Quecl gediegen und als Chlorür. Die Flüchtigkeit des Metalles bei nich hoher Temperatur und die leichte Zersetzbarkeit des Zinnobers e lichen die einfache und vollständige Trennung des Quecksilbers von Beimengungen und verleihen der trockenen Probe leichte Ausführ und sichere Ergebnisse. In neuester Zeit hat auch die elektrol Bestimmung Eingang in die Technik gefunden.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Tro Proben.* Uebersicht. (Zuschläge.) Enthält das Probegu gediegenes Quecksilber oder Amalgame, so wird es ohne Zuschlä

tillation unterworfen; Zinnober und andere Quecksilberverbindungen sen mit Substanzen beschickt werden, welche das Quecksilber in iheit setzen. Als solche dienen schwarzer Fluss, Kalk, Bleiglätte, nfeile und Holzkohle. Enthält das Zinnobererz noch andere Gemengle flüchtiger Natur, wie z. B. Arsen und Schwefelarsen, so wählt man glätte zur Beschickung, welche den Schwefel des Zinnobers zu wefligsäure oxydirt und mit Schwefelarsen eine schlackenartige Verlung eingeht. Ebenso dient Bleiglätte oder Mennige zur Oxydation minöser Substanzen, welche in manchen Quecksilbererzen in beträchtm Mengen vorkommen (Idrialin im Quecksilberbranderz) und bei der illation das Quecksilber verunreinigen würden. Die Quecksilberchloride len durch schwarzen Fluss zersetzt; Bleiglätte übt keine Wirkung das Chlorid aus, welches sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur üchtigt und auch durch einen Zusatz von Kohle nur zu dem gleichflüchtigen Chlorür reducirt wird.

α) **Eschka's Quecksilberprobe**[1]. Das Quecksilbererz wird Porcellantiegel erhitzt, das sich verflüchtigende Quecksilber durch 1 Deckel von Goldblech aufgenommen und durch die Gewichtshme desselben bestimmt. Die Einwage ist nach dem Gehalte des s verschieden. Enthält dasselbe 1 Proc. und weniger, so nimmt 10 g, bei einem Gehalte von 1 bis 10 Proc. 5 g, bei 10 bis 30 Proc. und bei noch höheren Gehalten 1 g und weniger. Man wägt in n Porcellantiegel mit abgeschiffenem Rande, mengt die Probe mittelst Hornlöffels mit dem halben Gewichte ausgeglühter Eisenfeile und s Mennige und giebt auf die Mischung, wenn die Erze arm an Bitusind, noch eine 5 bis 10 mm starke Decke von Eisenfeile, welche etwas festdrückt; bei bitumenreichem Erze bedeckt man statt mit nfeile mit Mennige. Auf den Tiegel legt man einen gut passenden kel von Goldblech, welcher stark vertieft ist und bei einem Durchser von etwa 5 cm ein Gewicht von 12 bis 15 g besitzt. In die Verng wird Kühlwasser gegeben und dann der Boden des Tiegels durch Gas- oder Weingeistflamme erhitzt. Nach etwa 10 Minuten entfernt a die Flamme, hebt nach dem Erkalten den Deckel mit der Hand ab, st das Wasser aus und wischt noch anhaftende Feuchtigkeit mit m weichen Tuche ab. Erscheint der Quecksilberspiegel auf der ren Seite des Deckels matt, was bei sehr bitumenreichen Erzen einn kann, so spült man den trübenden Ueberzug über einer Porcellanle mit Aether ab und trocknet den Deckel wenige Minuten im Wasser- r Luftbade oder dadurch, dass man denselben umgekehrt ein bis zwei uten lang auf den noch warmen — aber von der Flamme entfernten r Tiegel legt. Ist die Einwage zu reichlich gewesen, so kann bei dem spülen mit Aether etwas dünnflüssiges Amalgam in die Schale fliessen; n giesst dieses in die Höhlung des Deckels zurück, wo es von dem

[1] Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1872, Nr. 9; 1881, Nr. 37.

Golde festgehalten wird. Der im Exsiccator auf dem Porcellantie erkaltete Deckel wird entweder direct auf die Wagschale gelegt o wenn das Herabfallen des Amalgams zu fürchten ist, auf einem tari Porcellantiegel gewogen.

Um die höchste Genauigkeit, welche dieser Probe eigen ist, zu reichen, ist es nöthig, dass der Golddeckel den Tiegel gut schliesst, w halb man ihn auf den Rand desselben andrückt. Das Kühlwasser dem Deckel ist sorgsam zu ergänzen; je grösser die Vertiefung Deckels ist, desto vollständigere Condensation wird durch die grö Menge des Kühlwassers erreicht. Die Temperatur ist allmälig zu steig so dass nach etwa 5 Minuten der Boden des Tiegels glüht und 5 Minuten im Glühen erhalten bleibt. Das Probematerial muss gut verrieben möglichst wenig feucht sein; das aus der Probe verdunstende Wa ist ein Hinderniss der vollständigen Amalgamation und kann leicht T der Beschickung mit sich fortführen. Zu hohe Einwage ist zu vermei damit nicht leicht abtropfendes Amalgam entstehe. Die Wage, auf wel der Golddeckel gewogen wird, soll noch 0,2 mg anzeigen. Dass Kühlwasser durch sorgfältiges Auswischen der Höhlung und Trock sorgfältig entfernt werden muss, erscheint selbstverständlich. — Golddeckel wird nach jeder Probe ausgeglüht und kann seinem Zw viele Jahre dienen, wenn man ihn sorgfältig behandelt, damit er s Form nicht verliere.

β) Biewend's Methode. Um geringe Mengen Quecksilber erkennen, mengt Biewend das Probegut mit dem doppelten Volu feinzertheilten, durch Eisen aus Kupfervitriol gefällten Kupfers, br die Mischung in ein 15 mm weites Probirröhrchen und schiebt bis über dieselbe ein blank polirtes 1 mm dickes Goldplättchen, welches einer wellenförmig gebogenen Uhrfeder angenietet ist und durch gegen die Wände drückende Feder in seiner Lage erhalten wird. erhitzt das Glasröhrchen vorsichtig bis zum Rothglühen, so dass Goldplättchen nicht zu heiss wird, wäscht dasselbe mit Alkohol ab erkennt das Quecksilber an den weissen Flecken. Das nach dem glühen matte Plättchen wird wieder blank polirt, indem man es auf ebene Holzunterlage legt, mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet mit einer dicken, stählernen Stricknadel darüber streicht.

γ) Destillationsprobe in Röhren nach H. Rose. In eine einem Ende zugeschmolzene, 350 bis 450 mm lange und 10 bis 15 weite Röhre von sehr schwer schmelzbarem Glase bringt man eine kleine Menge von Natriumbicarbonat oder Magnesit, dann Schicht von reinem Aetzkalk, am besten gebrannten carrarischen M mor, hierauf die mit überschüssigem Aetzkalk innig gemengte Qu silberverbindung, davor Kalk, mit welchem der Mischungsmörser gerieben wurde und zuletzt noch eine Schicht reiner Kalkerde. zieht das offene Ende der Glasröhre zu einer dünnen Röhre aus biegt diese unter einem stumpfen Winkel abwärts. Durch Klopfen

ontal gelegten Röhre stellt man zwischen der oberen Seite der-
n und der Füllung einen Zwischenraum her, in welchen die Gase
ichen können, ohne dass Kalk ausgetrieben oder das zum Glühen
te Glas aufgeblasen wird. Dann legt man die Röhre in einen Ver-
ungsofen, wie man ihn zu organischen Elementaranalysen benutzt
bringt unter die abwärts gebogene Mündung ein Kölbchen mit
er, unter dessen Oberfläche das ausgezogene Ende eben eintaucht.
erhitzt zuerst die Schicht Kalkerde, welche vor der Mischung liegt,
m Rothglühen, erwärmt dann langsam das Gemenge, bis es eben-
oth glüht und erhitzt erst jetzt die hinter der Mischung liegende
rde stark, das Mononatriumcarbonat aber nur schwach, damit sich
emselben ein langsamer Strom Kohlendioxyd entwickele, welcher
Quecksilberdampf aus der Röhre austreibt. Das überdestillirende
l sammelt sich unter dem Wasser zu einer Kugel mit glänzender
äche an; ein Theil bleibt in dem ausgezogenen Röhrenende. Man
det dies mit der Feile ab und spült das Quecksilber in die Vorlage
auptmenge. Das Quecksilber wird in einem kleinen Porcellantiegel
it Fliesspapier, dann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.
diesem Verfahren ist auch der Metallgehalt der Chlorverbindungen
uecksilbers genau zu bestimmen.

Nasse Proben. Uebersicht. Es ist bis jetzt kein maassanaly-
s Verfahren angegeben worden, welches sich für die Technik passend
sen hat. Von gewichtsanalytischen Methoden hat das elektroly-
Verfahren als technische Probe in Almaden Eingang gefunden.

r) Abscheidung mittelst Zinnchlorür. Ist das Quecksilber im
als Zinnober enthalten, so zersetzt man denselben mit Königswasser
zerstört den Ueberschuss der Salpetersäure durch wiederholtes Ein-
fen mit Salzsäure. Der Rückstand wird mit Wasser und Salzsäure
nommen und, wenn nöthig, filtrirt. Die Quecksilberchloridlösung
sodann mit einem Ueberschusse einer klaren Lösung von Zinnchlorür
um Aufkochen erhitzt und im verschlossenen Kölbchen erkalten ge-
n. Sobald sich das Quecksilber abgesetzt hat, wird die klare Flüssig-
abgegossen und das Metall mit salzsäurehaltigem Wasser so lange
schen, bis sich die Waschflüssigkeit durch Schwefelwasserstofflösung
t mehr bräunt. Man entfernt die Säure durch Decantiren mit
em Wasser, spült das Quecksilber in einen tarirten Porcellantiegel,
ernt das Wasser durch Fliesspapier, trocknet über Schwefelsäure
wägt. Um genaue Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, dass
Quecksilber sich zu grösseren Kugeln vereine. Um dies zu erreichen,
f man sich keiner Zinnchlorürlösung bedienen, welche von zu alter
eitung ist und deshalb viel Zinnchlorid enthält. Ist die Zinnchlorür-
ung trübe, so giebt man Salzsäure bis zur völligen Klärung hinzu;
t sich letztere erst durch Kochen erreichen, so ist die Lösung nicht
hr tauglich. Erhält man das ausgeschiedene Quecksilber in kleinen

Kugeln, so erhitze man dieselben, nachdem man die völlig klare [illegible] keit abgegossen hat, mit etwas Salzsäure, worauf die Vereinigung [illegible] wird. Der Kolben, in welchem das Kochen vorgenommen wird, [illegible] vollständig rein sein; vor allem darf er nicht eine Spur Fett [illegible] man muss deshalb das Gefäss vor dem Versuche mit Natronlauge [illegible] und mit reinem Wasser ausspülen.

β) Elektrolytische Abscheidung nach Classen [1]. Aus [illegible] mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eines Quecksilbersalzes [illegible] Quecksilber in Form eines Spiegels oder kleiner Kügelchen an [illegible] gativen Elektrode ausgeschieden. Man nimmt die Operation in [illegible] Platinschale vor, welche zugleich die Kathode bildet. Das Metall [illegible] gut an den Wandungen der Schale und lässt sich ohne Verlust [illegible] waschen; doch muss dies ohne Unterbrechung des Stromes gesch[illegible] Zur Fällung genügt ein Strom, welcher in der Minute 0,2 bis 0,[illegible] Knallgas liefert. Das mit Wasser und dann mit absolutem Alkohol [illegible] gespülte Metall wird vor dem Wägen im Exsiccator über Schwefel[illegible] getrocknet.

γ) Elektrolytische Quecksilberprobe zu Almaden. [illegible] Almaden hat Luis de la Escosura die Elektrolyse in folgender W[illegible] zur Gehaltsprüfung der Quecksilbererze angewendet [2]):

I) Elektrolyse von Erzlösung. 0,5 g Erz werden mit 10 bis 15 [illegible] Salzsäure und 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, und 0,5 bis [illegible] Kaliumchlorat in kleinen Antheilen bis zur völligen Zersetzung [illegible] Zinnobers hinzugegeben. Wenn die Aufschliessung beendet ist, fügt [illegible] 50 ccm Wasser hinzu und kocht bis zum völligen Austreiben des Ch[illegible] Aus der siedend heissen Lösung werden durch Zusatz von 20 bis 30 [illegible] einer gesättigten Lösung von Ammonsulfit Selen und Tellur gef[illegible] Nachdem man das verdampfende Wasser ersetzt hat, wird filtrirt, [illegible] Filtrat sammt den Waschwassern auf 200 ccm gebracht und mit [illegible] Strom von zwei Bunsenelementen elektrolysirt. Als Anode dient [illegible] Platinblech oder eine Platinschale, welche die Lösung enthält, als Kath[illegible] wird ein gewogenes Goldblech benutzt, welches durch das Quecks[illegible] amalgamirt wird. Nach dem oben Angeführten kann man sich der Pl[illegible] auch als Kathode bedienen, auf welcher das ausgeschiedene Qu[illegible] sich ausbreitet, während man eine Platinscheibe als Anode ein[illegible] [illegible]ktrolyse soll 20 bis 30 Stunden dauern.

[illegible]) Directe Elektrolyse des Erzes. In eine Platinschale wird [illegible] [illegible]gene fein gepulverte Erz, dessen Gewicht so bemessen ist, [illegible] [illegible] 20 mg Quecksilber enthält, unter Umrühren mit 10 ccm Salzsä[illegible] [illegible] Wasser und 20 ccm einer concentrirten Lösung von Ammons[illegible] [illegible]setzt; eine gewogene Goldscheibe von 4 cm Durchmesser wird ein[illegible] [illegible]nicht, und nachdem die Schale auf eine leitende Unterlage gestellt i[illegible]

---

[1]) [illegible]ative chem. Anal. durch Elektrolyse. 2. Aufl., Berlin 1886, S. [illegible]
[2]) [illegible]che Zeitg. 1884, 329; Fresenius' Zeitschr. 25, [illegible]

m geschlossen. Aus der Salzsäure wird Chlor entwickelt, welches tehungszustande das Erz aufschliesst; das Ammonsulfit dient zur Ausfällung von Selen und Tellur (welche aber durch neue von frei werdendem Chlor gelöst werden müssen), wie auch zur erung des Stromwiderstandes. Wenn die Zersetzung des Erzes und sämmtliches Quecksilber auf der Goldscheibe abgeschieden nt man die letztere rasch heraus, wäscht sie mit Wasser vollaus, entfernt das anhaftende Wasser mit Fliesspapier und trocknet cator.

zeugniss. **Quecksilber.** Verfahren nach Fresenius. immung der fremden Metalle, welche das käufliche Quecksilber nigen können, hat Fresenius[1]) ein Verfahren ausgearbeitet. s Metalles werden in reiner, mässig starker, überschüssiger Salre gelöst; die Lösung wird zur vollständigen Ueberführung des in Oxyd längere Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Bleibt hiernlöslicher Rückstand — Zinnsäure, Antimonantimonat, Gold — t man denselben ab. Die saure Lösung des Quecksilbernitrats er Zusatz von 56 g (30 ccm) reiner concentrirter Schwefelsäure, uvor mit 120 ccm Wasser verdünnt worden ist, in einer Porcellanr Trockne verdampft und bis zum Austreiben aller Salpeteritzt. Den Rückstand verdünnt man mit Wasser und spült ihn bis 4 Liter haltende Stöpselflasche. Das Quecksilber ist theils t gelöst, theils als basisches Sulfat ausgeschieden; demselben fremden Metalle als gelöste oder ungelöste Sulfate beigemengt. lt der Flasche wird mit Ammoniak bis zu alkalischer Reaction n mit Ammonsulfid bis zu starkem Vorwalten des letzteren ver1 unter häufigem Umschütteln 24 Stunden in gelinder Wärme Die über dem dichten schwarzen Niederschlag stehende Flüssigs gelb gefärbt sein und stark nach Ammonsulfid riechen; anderenss noch etwas gelbes Schwefelammon hinzugesetzt und die n verlängert werden. Die Schwefelammon haltende Lösung wird in grosses glattes Filter von dem Quecksilbersulfid getrennt und mit Wasser, dem etwas Ammonsulfid hinzugesetzt ist, ausen. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und lässt zwei Tage stehen; dann giesst man die über dem grösstentheils aus l bestehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit ab, sammelt derschlag auf einem Filter und behandelt ihn nach dem Trocknen n Filter mit Schwefelkohlenstoff. Bleibt ein Rückstand, so ist auf Zinn, Antimon und Arsen zu untersuchen; weil er jedoch was Kupfer- und Quecksilbersulfid enthalten kann, so behandelt n nochmals mit Ammonsulfid und trennt im Filtrate die drei in lammon löslichen Metalle nach Rose's Methode (siehe S. 625).

---

[1]) eitschrift f. anal. Chem. 2, 343.

s Sandes gewonnen. Sie enthalten das Platin gediegen, aber nicht rein, dern theils gemengt, theils in Verbindung mit den Metallen der Platinppe und mit anderen Elementen. Vermischt mit dem Platin treten Erze auf Gold, Osmirid, Magneteisen, Titan- und Chromeisenstein, sell, Zirkon und Quarz; in Verbindung mit dem gediegenen Platin Erzes sind Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Kupfer stets in beträchtlichen Mengen Eisen. Das specifische Gewicht gut ereiteter Platinerze (mit einem Gehalte von etwa 80 Proc. Pt) bet ungefähr 16. Im Handel pflegt es nur nach dem Gehalte an reinem in bezahlt und deshalb die Probe nur auf reines Platin angestellt zu len; dasselbe wird bis auf Zehntelprocente angegeben [1]). Zu den er allein benutzten Untersuchungsmethoden auf nassem Wege ist von ille und Debray auch ein trockenes Probirverfahren hinzugefügt len.

Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte. *Trockene be.* Probe nach Deville und Debray. [1) Goldbestimmung.] Platinsand behandelt man einige Stunden mit kleinen Mengen enden Quecksilbers, welche abgegossen und erneuert werden, so das Erz mit Quecksilber gleichsam gewaschen wird. Das abgegossene ksilber wird insgesammt in einer kleinen Retorte der Destillation rworfen, wobei das Gold zurückbleibt. Die Menge desselben wird diesem Verfahren etwas zu niedrig, aber immerhin hinreichend n gefunden.

[2) Bestimmung der oxydirten Mineralien.] In einem kleinen ten Tiegel mit glatten Wänden schmilzt man etwas Borax, um die nseite des Tiegels zu verglasen, bringt nach dem Erkalten 7 bis 8 g s granulirtes Silber und 2 g des Platinerzes hinein, giebt darüber 10 g geschmolzenen Borax und legt oben darauf etwas Holzkohle. erhitzt nun den Tiegel über den Schmelzpunkt des Silbers, damit Borax sehr flüssig wird und die Oxyde leicht aufzunehmen im Stande nd rührt den flüssigen Borax mit einem Pfeifenstiele um. Nach dem lten sondert man den Silberregulus ab, welcher das Platin mit allen itenden Metallen, auch mit dem Osmium-Iridium, enthält. Um die en anhängenden Theile von Borax wegzulösen, behandelt man den lus, wenn nöthig, mit etwas stark verdünnter Fluorwasserstoffsäure. dem Trocknen und schwachen Glühen wird er gewogen. Zieht

[1]) Platinerze unterliegen bisweilen raffinirter Verfälschung. Eine solche war mit Körnchen von verzinntem Kupfer oder Bronce vermischt, e in Form und Farbe von den Platinkörnern auch bei nicht ganz oberlicher Betrachtung nicht zu unterscheiden waren. Wurde die Probe bei utritt geglüht, so oxydirte sich der dünne Zinnüberzug und es traten den dunklen Körnern des Erzes weisse mit Zinnoxyd überkleidete auf. Behandeln der Probe mit Salzsäure erhielt man unter Wasserstoffkelung eine farblose Lösung, welche Zinnchlorür und Kupferchlorür ent-Das specifische Gewicht dieses Erzes betrug nur 12,55.

man von der Summe der Gewichte des angewendeten Platinerz des zugewogenen Silbers das Gewicht des Regulus ab, so erhält als Differenz die Menge der dem Platinerze beigemengten oxy Stoffe. Das Platinerz und das Osmium-Iridium sind in dem Silber gelöst, sondern mit demselben nur zusammengeschmolzen; verm ist es der Eisengehalt des Erzes, welcher die Legirung hindert. Salpetersäure kann man das Silber weglösen; das Erz bleibt zurück Rückstand kann noch zur Bestimmung des Osmium-Iridiums (siehe nasse Probe).

[3) Bestimmung des Platingehaltes.] 50 g des Erzes werd 75 g Blei und 50 g reinem krystallisirtem Bleiglanz in einem g lichen Tiegel geschmolzen; dann giebt man 10 bis 15 g Borax hin steigert die Hitze bis zur Schmelztemperatur des Silbers. Dabe häufig mit einem Pfeifenstiel umgerührt und das Erhitzen so lang gesetzt, bis sämmtliches Platinerz vom Blei aufgelöst ist und bei rühren keine Körnchen des Erzes mehr zu spüren sind. Der Zus Bleiglanz geschieht zu dem Zwecke, das Eisen, welches die L des Bleies mit dem Platin verhindert, sowie das Kupfer in Schwef überzuführen. Dann muss jedoch dem überschüssigen Bleigla Schwefel völlig entzogen werden. Zu diesem Zwecke fügt ma erfolgter Lösung des Erzes 50 g Bleiglätte in kleineren Antheilen und zwar in dem Maasse, als sie durch Umsetzung mit dem Sc blei reducirt wird, bis sie zuletzt im Ueberschuss vorhanden ist. erkennt dies an der Beschaffenheit der Schlacke, von welcher da Pfeifenstiel angegriffen wird und an dem Aufhören der Entwic von Schwefeldioxyd. Während die Bleiglätte eingetragen wird, Temperatur zu steigern. Ist die Zersetzung beendet, so lässt ma sam erkalten, zerschlägt dann den Tiegel, sondert die Schlacke ab, reich an Blei sein muss und auch das Eisen enthält und reini Regulus, dessen Gewicht etwa 200 g betragen soll. Das Platin u begleitenden Metalle Iridium, Palladium, Rhodium sind mit de legirt, nicht so das Osmium-Iridium, welches vom Blei nur benetz und im unteren Theile des Regulus angesammelt ist. Von dem g einigten und gewogenen König sägt man den unteren Theil, de in Zehntel vom Gewichte des Ganzen ausmachen muss, ab und enselben. Den oberen Theil, welcher krystallinisch und sehr spr rstösst man, mengt denselben mit den Sägespänen und wägt; die S er beiden Gewichte muss dem des ganzen Regulus gleich sein. Vo ait den Sägespänen gemischten Pulver wird ein dem neunten 'esselben entsprechendes Gewicht abgewogen und bei der Schm tur des Goldes auf der Capelle abgetrieben. Zurück blei mförmiges Platin mit etwa 28 Proc. Blei, welche durch neuen Capelle bei der Destillationstemperatur des Zin Proc. herabgeführt werden können. Dies lässt sich r langes Rösten erreichen. Um das Blei durch Cupe

en abzuscheiden, fügt man dem Rückstande etwa 5- bis 6mal lber hinzu, als man Platin in demselben vermuthet, setzt, wenn ıoch Blei auf, cupellirt und wägt den Regulus. Das Ueberiber die Menge des zugesetzten Silbers ist das Gewicht des nd seiner Begleiter (Ir, Rh, Pd), zu welchem noch der durch aub erlittene Silberverlust zu addiren ist, den man dadurch dass man eine gleiche Menge Silber mit ungefähr demselben :e gleichzeitig in der Muffel abtreibt. Auch lässt sich der alt der Legirung direct bestimmen, wenn man mit kochender äure das Silber löst und die zurückbleibenden Platinmetalle Auswaschen und Glühen wägt.

anderes Verfahren, noch die letzten Antheile von Blei, welche uffel nicht mehr entfernt werden können, aus der Legirung ›en, besteht darin, dass man dieselbe auf einer Capelle in einer amme erhitzt, in welcher der Sauerstoff vorwaltet. Dann glüht Platin in der Höhlung eines Stückes Aetzkalk in einer oxy-Knallgasflamme so lange, bis alles Blei verdampft ist und liesslich das Platin zum Schmelzen. Nach dem Erkalten kocht zur Reinigung mit Chlorwasserstoffsäure und wägt es. Bei ›rfahren kann es vorkommen, dass die Oberfläche der Höhlung alkes eine Menge kleiner Platinkügelchen enthält.

Platinregulus entspricht gemäss der Einwage ungefähr einem es im oberen Theile der Bleilegirung enthaltenen Platins und gleiter, man hat also aus dem Resultate den Gehalt der ganzen asse zu berechnen.

auch das in dem abgesägten Theile vorhandene Platin in Anzu bringen, löst man das Blei durch die zehnfache Menge iure (spec. Gew. 1,2), welche mit der gleichen Menge Wassers ist, wäscht den aus körnigem Osmirid und sehr fein vertheiltem stehenden Rückstand erst mit angesäuertem, dann mit destillirem Wasser durch Decantiren aus, trocknet, wägt und extrahirt Masse durch heisses Königswasser das Platin. Das zurück-, gut ausgewaschene und getrocknete Osmirid wird gewogen Platin aus der Gewichtsdifferenz gefunden.

Palladium, Iridium, Osmium und Rhodium, wie die Erfahrung at, stets eine constante Menge von 4 bis 5 Procent des Platins n, so zieht man von dem gefundenen Gewichte des letzteren 'rocent für diese Metalle ab.

sse Probe. Zur Ermittelung des Gehaltes an reinem Platin rze werden 2 bis 5 g in einem Porcellantiegel bei Luftzutritt Die Körner nehmen dadurch eine dunkle Farbe an, weil das Platin wenigstens oberflächlich oxydirt wird. Man digerirt erdünnter warmer Salzsäure, wodurch der Ueberzug von Eisenie das dem Erze beigemengte metallische Eisen gelöst werden,

wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet denselben; behand
dann die wieder blank erscheinenden Körner bei einer Temperatur v
70° mit Königswasser, welches man aus 1 Theil Salpetersäure vom sp
Gew. 1,34 und 3 Theilen Salzsäure vom spec. Gew. 1,18 bereitet
giesst die Lösung vom Ungelösten ab und erneuert das Königswa
so oft, bis es vollkommen farblos bleibt, nachdem es zuletzt 12 b
15 Stunden mit dem Rückstande in Berührung gewesen war. Das
Königswasser unlösliche Osmium-Iridium bleibt in Gestalt feiner Meta
schüppchen zurück. Die Lösung des Platinerzes in Königswasser w
in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdam
und dann einige Zeit auf eine Temperatur von 140° bis 150° erhitz
Dadurch wird das Iridiumchlorid zu Sesquichlorid reducirt und da
Salmiak unfällbar gemacht. Man befeuchtet die Masse mit etwas Salzs
löst in Wasser auf, fügt eine heiss gesättigte Lösung von Ammon
chlorid hinzu und bringt das Gefällte auf ein gewogenes geräumig
Filter, wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Am
moniumchlorid und die anhängenden Theile der letzteren Lösung
80 Proc. Alkohol aus. Das getrocknete Ammoniumplatinchlorid w
gewogen. Ein bestimmtes Gewicht desselben glüht man im Porcell
tiegel und berechnet aus dem erhaltenen Platin den Gehalt der ga
Probe. Das Glühen des Platinsalmiaks muss mit Vorsicht gesche
damit nicht durch die entweichenden Dämpfe Theile des unzerset
Doppelsalzes fortgerissen werden. Man bringt das Salz eingewickelt
Filter oder in Papier in den Tiegel, bedeckt denselben und verkohlt
Papier bei mässiger Hitze, welche man darauf zur Zersetzung des Dopp
salzes und zur Verflüchtigung des Salmiaks etwas steigert. Zuletzt
brennt man die Filterkohle bei Luftzutritt und glüht den Platinschwa
Grössere Quantitäten des Platinsalzes werden durch blosses Glühen
Tiegel nicht immer vollständig zerlegt; man erreicht dies aber, wenn
während des Glühens auf das Salz einige Krystalle reiner Oxalsäure
sicherer und leichter jedoch noch dadurch, dass man den durch Glü
des Platinsalmiaks erhaltenen Platinschwamm schliesslich in e
Atmosphäre von Wasserstoff erhitzt. Das reducirte Platin löst ma
verdünntem Königswasser, welchem man einen Ueberschuss von Salpe
säure zugefügt hat. Als unlöslicher Rückstand hinterbleibt Iri
welches man filtrirt, gut auswäscht, glüht und nach Verbrennung
Filters mit Wasserstoffgas reducirt. Das Gewicht desselben wird
dem des Platins abgezogen.

Zur Trennung von **Platin** und **Iridium** benutzt W. v. Schneider
das Verhalten der Tetrachloride gegen Natriumhydroxyd. Beim Er
men mit Natronlauge wird das Iridiumchlorid unter Bildung von Natri
chlorid und Natriumhypochlorit zu Iridiumsesquichlorid reducirt und
als solches nicht fällbar durch Chlorkalium- bezw. Chlorammonium. A

Liebig's Annalen, Supplementband V, S. 261.

ie höheren Chlorverbindungen der übrigen Platinmetalle werden unter iesen Umständen rasch und vollständig auf die niederen Chlorirungs-ufen geführt, während Platinchlorid auch durch langes Kochen nur purenweise reducirt wird. Zur Ausführung dieses Verfahrens wird die öglichst salpetersäurefreie Lösung, welche sich bei der Behandlung der latinerze mit Königswasser ergiebt, mit kalifreiem Natriumhydroxyd s zur stark alkalischen Reaction versetzt. Der entstehende Nieder-hlag enthält alles Kupfer und Eisen sowie einen Theil der Platinmetalle. ie Lösung sammt Niederschlag wird gekocht, wobei die alkalische action in dem Maasse verschwindet, wie die Bildung von Natrium-pochlorit vor sich geht. Man fügt dann einige wenige Tropfen Alkohol zu, kocht nochmals einige Zeit, um das Hypochlorit zu zerstören und rsetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure, bis die Auflösung des Niederschlags folgt ist. Die Lösung wird, wenn nöthig, filtrirt und das Platin mit ter heiss gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid gefällt; man rirt und wäscht mit einer gesättigten Lösung von Salmiak aus. Der ederschlag von Platinsalmiak ist hellgelb und hinterlässt beim Glühen en Platinschwamm, welcher schon in schwachem Königswasser sich iht und ohne Rückstand mit hellgelber Farbe löst, wenn man nicht wenig Natriumhydroxyd angewendet hat. Man zieht daher vor, teres in nicht zu geringem Ueberschusse anzuwenden und die kleine nge Platin, welche in diesem Falle zu Chlorür reducirt wird und sich Fällung entzieht, für sich zu bestimmen. Zu diesem Zwecke säuert n das Filtrat mit Salzsäure an und fällt die Metalle durch chemisch tes Zink. Das schwere, leicht auszuwaschende Metallpulver wird mit petersäure behandelt, welche Kupfer und Palladium löst; aus dem kstande zieht man die geringe Menge Platin durch Königswasser und bestimmt dasselbe in vorhin angegebener Weise.

Ist das Platinerz goldhaltig, so behandelt man etwa 10 g desselben schwachem Königswasser, dampft die Lösung in einem tarirten cellantiegel ab, glüht und wägt. Dieses Verfahren giebt etwas zu e Resultate. Besser gelingt die Extraction durch eine Lösung von m in Salzsäure. Auch kann man zur Bestimmung des Goldes die ung des Erzes in Königswasser mit Salmiak auf dem Wasserbade Trockne dampfen und das Goldchlorid aus der trockenen Masse mit olutem Alkohol ausziehen, bis der Alkohol sich nicht mehr färbt. Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser und etwas zsäure aufgenommen und das Gold mit Eisenvitriol gefällt.

Erzeugniss. Platinlegirungen. Legirungen des Platins enthalten ner verschiedenen unedlen Metallen Silber, Gold und Osmium-Iridium. nige derselben haben Eingang in die Zahntechnik gefunden. Zur stimmung der edlen Metalle in denselben hat Nilson W. Perry [1]) eine

[1]) Fresenius, Zeitschr. 19, 83.

...llans in Uranoxydoxydul übergeht und eine tief schwarze Färbung ...zeugt.

Das Material zur Darstellung der Uranverbindungen liefert fast ...lein das Uranpecherz, eine Verbindung von Uranoxyd mit Uranoxydul, ... welchen ein Theil des letzteren durch Blei, in manchen Vorkommnissen ...ch durch die seltenen Erden (Thorerde, Ceroxyde und Yttererde) vertreten ...rd. Stets ist das Uranpecherz mit anderen Erzen, Bleiglanz, Arsen- ...d Schwefelkies, Silber-, Kobalt- und Nickelerzen, Wismuth u. s. w. ...rgesellschaftet.

Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte. Die ...stimmung des Uranoxyds wird meist auf gewichtsanalytischem Wege ...geführt; durch Cl. Zimmermann sind auch die volumetrischen ...thoden genau studirt worden.

I. Gewichtsanalyse. *a*) Bestimmung des Uranoxydoxydul...halts in einem Erze oder Rückstande. Zu Joachimsthal, einem ... Hauptsitze der Urangewinnung, wird die Probe in folgender Weise ...geführt. 1 bis 2 g des fein gepulverten Erzes werden durch concen...te Salpetersäure zersetzt; Kieselsäure und Bleisulfat werden abge...ieden. Man verdünnt die Lösung, wodurch basisches Wismuthsalz ...llt wird, und filtrirt. Das Filtrat wird zur Reduction der Arsensäure ... Schwefligsäure versetzt und der Ueberschuss durch Kochen vollständig ...getrieben. Man leitet nun Schwefelwasserstoff ein, filtrirt von dem ...derschlage ab und oxydirt in dem Filtrat das Eisen durch Kalium...rat. Durch überschüssiges Ammoniumcarbonat wird Eisenhydroxyd ...llt; Uran, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink bleiben gelöst. ...n ammoniakalischen Filtrate setzt man vorsichtig Ammoniumsulfid, ...lurch alle gelösten Metalle als Sulfide gefällt werden, und nur Uran... Oxydul in Lösung bleibt[1]). Wenn die Schwefelmetalle sich abgesetzt ...en, giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter und bringt den ...derschlag erst dann auf dasselbe, wann das gelöste Uran durch ...antiren mit Wasser, welchem man etwas Ammoniumsulfid und ...moniumcarbonat zugesetzt hat, fast völlig ausgewaschen ist. Das ...rat wird zur Entfernung des Ammoniumcarbonats und des Schwefel...noniums erhitzt, dann Uranoxydul durch Salpetersäure in Oxyd ...rgeführt und dieses durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird ...h Glühen in Uranoxydoxydul ($UO_2 . 2UO_3$) verwandelt.

β) Patera's Probe auf Urangelb[2]). Das Erz wird durch etwa ...stündiges Erhitzen mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration ...etzt; ein grösserer Ueberschuss an Säure ist dabei zu vermeiden.

[1]) Es ist übrigens nicht nothwendig, das Eisenoxyd abzufiltriren, dasselbe ...andelt sich durch Zusatz von Schwefelammonium in Sulfid; indem es die ...e der Schwefelmetalle vermehrt, befördert es die Abscheidung von ...el- und Zinksulfid; siehe H. Rose, Handbuch 2, 169.

[2]) Fresenius, Zeitschr. 5, 229.

Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und direct mit Natriumca übersättigt; darauf erhitzt man zum Kochen, um Uranoxyd zu lös etwa entstandene „Bicarbonate“ zu zersetzen. Der Niederschla filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat Kaliumeisencyanür nicht mehr rothbraun gefärbt wird; dann wir Salzsäure hinzugegeben, um das überschüssige Natriumcarbonat legen und bis zum völligen Austreiben des Kohlendioxyds gekoch Flüssigkeit, welche ausser Uran nur noch Spuren fremder Metalle wird mit Natriumhydroxyd gefällt und der orangefarbige Niede von Natriumuranat mit nur wenig Wasser auf dem Filter ausgew (wegen seiner merklichen Löslichkeit in reinem Wasser) und get Er enthält noch überschüssiges Natron; man entfernt ihn dahe lichst vollständig vom Filter, äschert dieses für sich ein, fügt di zur Hauptmenge des Niederschlags und glüht im Platintiegel. man den Tiegelinhalt auf ein Filter, so lässt er sich sehr g waschen und giebt nach dem Trocknen und Glühen Uranoxy ($Na_2U_2O_7$), für welches 88,6 Proc. Uranoxydoxydul (Ur_3O_8) in Re zu setzen sind.

Maassanalytische Methoden. α) **Bestimmung des oxyduls durch Chamäleon nach Belohoubek**[1]. Man zers des fein gepulverten Uranpecherzes durch Erhitzen mit conce Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, nimm dem Erkalten mit Wasser auf und verdünnt bis auf 250 oder 5 Von dieser Lösung bringt man 50 ccm in einen Kolben, verse verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, bringt ein Stückchen freies Zink hinzu und erhitzt, nachdem man einen gut schlie mit einem Bunsen'schen Ventil versehenen Stopfen aufgese bis zur völligen Auflösung des Zinks. Die Lösung muss min 15 Minuten lang bei einer Temperatur von etwa 60° der Ein lebhafter Wasserstoffentwickelung ausgesetzt sein; die gelbe Fa Oxydes geht dabei anfänglich in eine hellgrüne, dann in die me Oxydulsalzes über. Nach dem Erkalten verdünnt man die noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und titrirt mit Cha , Gewichtseinheiten Sauerstoff, welche das Chamäleon abgie chen 120 Gewichtseinheiten Uran oder 141,33 Gewichtstheile doxydul (Ur_3O_8). Ist das Chamäleon auf Eisen gestellt, so h der Rechnung zu berücksichtigen, dass 120 Gewichtstheile U ranoxydul ebenso viel Sauerstoff aufnehmen wie 56 Theile Eise lso diejenige Menge Chamäleon, welche 1 Gewichtstheil Eisen 1428 Gewichtstheilen Uran = 2,5232 Uranoxyduloxyd entspri

β) **Bestimmung des Uransubchlorürs durch Cham** ...k und Fresenius haben die vorstehend beschrieb

---

[1] Zeitschr. 6, 120; 11, 179. Kerl, Metall. Probirkunst.

de nicht nur mit dem Uranoxydsulfat, sondern auch mit dem Chloride auszuführen empfohlen. Cl. Zimmermann [1]) hat aber gezeigt, dass die Reduction des Chlorids durch Zink nicht bei der dem Oxydul entsprechenden Chlorverbindung stehen bleibt, sondern bis zur Bildung des Subchlorürs (U_4Cl_6), einer höchst unbeständigen Verbindung, weiter schreitet. Man kann jedoch auch diese Verbindung zur genauen Bestimmung des Urans benutzen, wenn man in folgender Weise verfährt: Die salzsaure Lösung des Uranoxyds wird mit Zink und Salzsäure in einem Kölbchen erwärmt, welches mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen ist. Es entsteht zuerst die den Uranoxydulsalzen zukommende ...grüne Farbe der Lösung, welche sich allmälig in Schmutziggrün, darauf Schmutzigbraun verändert und zuletzt in prachtvolles Roth übergeht; ...ald dieser Punkt erreicht ist, ist auch die Reduction beendet. Man ...t nun in eine Porcellanschale ein bekanntes, zur Oxydation des Sub...rürs mehr als hinreichendes Volumen Chamäleonlösung, säuert das... mit Schwefelsäure stark an, fügt Mangansulfat hinzu und giesst in ...so vorbereitete Flüssigkeit rasch die noch heisse Uranlösung ein. ... Ueberschuss an Chamäleon nimmt man mit einer auf Chamäleon ...tellten Eisenvitriollösung hinweg und giebt zuletzt nochmals Kalium...manganat bis zur schwachen Röthung hinzu. Das dem Uransubchlorür ...sprechende Uransuboxydul enthält nur halb so viel Sauerstoff wie das ...noxyd; 132 Uransuboxydul (= 120 Uran) gebrauchen 12 Sauerstoff, ... in Uranoxyd übergeführt zu werden, 1 Sauerstoff zeigt sonach ... Uran oder 11,777 Uranoxydoxydul an. — Der Chamäleonlösung giebt ... eine solche Concentration, dass 1 ccm etwa 0,0004 Sauerstoff ent...cht.

γ) Jodometrisches Verfahren nach Cl. Zimmermann [2]). ...etzt man ein Uranoxydulsalz mit einer angesäuerten überschüssigen ...ung von Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$), so wird das Oxydulsalz voll...dig in Oxyd verwandelt; fügt man nun zu der Flüssigkeit Kalium...d, so scheidet der Ueberschuss des Bichromats Jod aus, welches ...h eine titrirte Lösung von Natriumthiosulfat zurückgemessen werden ... Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. Das wie ... *α*) und *β*) reducirte Uransalz wird zu einer mit Salzsäure ange...erten überschüssigen Lösung von Kaliumbichromat in eine Porcellan...le gegeben; die Flüssigkeit wird mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt. ...uf trägt man unter beständigem Umrühren eine wässerige Lösung Kaliumjodid ein. Das ausgeschiedene Jod bestimmt man mittelst einer ...rten Lösung von Natriumthiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung titrirt schliesslich einen etwaigen Ueberschuss des Thiosulfates mit verdünnter Jodlösung von bekanntem Wirkungswerth bis zur Bildung blauen Jodstärke zurück. Die Kaliumbichromatlösung bereitet man

1) Fresenius, Zeitschr. 23, 63.
2) A. a. O. S. 65.

durch Auflösen von 4,9033 g des reinen geschmolzenen Salzes zu 1 l
1 ccm derselben entspricht 0,0008 g O oder 0,0127 g J. Der Wirk
werth der Natriumthiosulfatlösung wird dadurch ermittelt, dass m
einem abgemessenen Volumen der Bichromatlösung, nachdem ma
Salzsäure angesäuert hat, Jodkaliumlösung zufügt und das ausgeschi
Jod mit der Thiosulfatlösung bestimmt. Der Urangehalt der Lös
ergiebt sich aus dem Gewichte des Sauerstoffs, welchen die Bichromatl
abgegeben hat. Hat man Uranoxydsulfat zu Oxydul reducirt, so
spricht 1 Gewichtstheil Sauerstoff 15 Gewichtstheilen Uran = 17,66
oxydoxydul; hat man Suboxydul, so werden 10 Gewichtstheile Uran
11,777 Uranoxyduloxyd durch 1 Gewichtstheil Sauerstoff angegebe

Erzeugniss. Urangelb. Das Urangelb wird im Handelsve
meistens nach seinem Aussehen im Vergleiche mit guten Muster
urtheilt. Zeigt sich die Farbe reinen Mustern gleich, so pflegt da
parat auch rein zu sein. Das Urangelb soll bei Behandlung mit
säure keinen Rückstand hinterlassen, und eine völlig klare Lösung
Wird dieselbe mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumca
übersättigt, so muss die Flüssigkeit auch nach gelindem Erwärme
bleiben. Ein Tropfen von Ammoniumsulfid darf in der mässig w
mit Ammoniumcarbonat versetzten Lösung nur eine dunkle Fä
aber keinen Niederschlag erzeugen.

X.

Metallsalze[1]).

1) Eisensalze.

Eisenvitriol ($FeSO_4$, 7 H_2O). Die Prüfung desselben hat sich **istens** nur auf den qualitativen Nachweis des Vorhandenseins von **pfer**, Zink und Mangan zu erstrecken, als von denjenigen Metallen, **lche** der Verwendung des Salzes hinderlich sein können. Kupfer **kennt** man an der Blaufärbung des nach Fällung des Eisens aus der **t** Salpetersäure oxydirten Lösung mittelst Ammoniak gewonnenen **ltrats**. Zum Nachweise von Zink und Mangan fällt man das Eisen **chdem** vorher ein etwaiger Gehalt an Kupfer mittelst Schwefel**sserstoff** entfernt worden ist) nach der Acetatmethode, übersättigt **en** Theil des Filtrats mit Kaliumhydroxyd und leitet Schwefelwasser**ff** ein; ein weisser Niederschlag zeigt Zink an. Zu einem anderen **eil** des Filtrats fügt man eine kleine Menge Bromwasser, erwärmt auf bis 60° und erkennt an dem etwa entstehenden braunen Niederschlag Gegenwart von Mangan. — Den Gehalt des Eisenvitriols an Ferro**fat** ($FeSO_4$) bestimmt man am einfachsten und sehr zuverlässig auf **assanalytischem** Wege mittelst Kaliumpermanganat; auf S. 418 ist **se** Methode ausführlich erörtert.

Der ungefähre Eisenvitriolgehalt von Lösungen ergiebt sich nach **mittelung** des specifischen Gewichtes aus der folgenden Tabelle:

Vol.-Gew.	Procent $FeSO_4$, 7 H_2O	Vol.-Gew.	Procent $FeSO_4$, 7 H_2O
1,011	2	1,082	15
1,021	4	1,112	20
1,032	6	1,143	25
1,043	8	1,174	30
1,054	10	1,206	35
1,065	12	1,239	40

[1]) Die Untersuchung derjenigen Metallverbindungen, welche als Farbstoffe **wendung** finden (Berlinerblau, Bleichromat, Bleiweiss etc.), ist im Capitel **rbstoffe"** behandelt worden.

Eisenoxydsulfat [$Fe_2(SO_4)_3$ aq.]. Dieses in der Schwarzfä Verwendung findende Salz, welches unter dem Namen „salpeters Eisen" handelsüblich ist, kommt als braune Flüssigkeit von 4! 50^0 Bé. in den Handel. Sein Werth wird bedingt durch den G an Ferrisulfat [$Fe_2(SO_4)_3$]. Als Verunreinigungen finden sich Salpetersäure, häufig Salpetrigsäure, nicht selten ein starker U schuss an freier Säure.

Die Untersuchung hat sich auszudehnen auf die Bestimmun Eisengehaltes, welche in bekannter Weise durch Fällung al droxyd oder nach Reduction zu Oxydulsulfat titrimetrisch zu gesc hat, auf den Nachweis der Salpetersäure (mittelst Indigolösung der Salpetrigsäure; letztere wird an der Entfärbung von Ka permanganatlösung durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte, von befreite Probe erkannt. Die technische Prüfung begnügt sich i Regel mit der Controle des specifischen Gewichtes der gelieferten W aus welchem an der Hand der Wolff'schen Tabelle der Geha $Fe_2(SO_4)_3$ zu ersehen ist.

Spec. Gew.	Procent $Fe_2(SO_4)_3$	Spec. Gew.	Procent $Fe_2(SO_4)_3$
1,046	5	1,378	35
1,085	10	1,451	40
1,132	15	1,530	45
1,183	20	1,615	50
1,243	25	1,705	55
1,309	30	1,801	60

Eisenchlorid (Fe_2Cl_6 aq.). Findet als Oxydationsmittel Anilinfarbentechnik sowie in der Färberei Anwendung und ist n lich auf seinen Gehalt an Eisenchlorür, Schwefelsäure und Salpete zu prüfen. Ein Gehalt an fremden Metallen ist selten und für di wendung in geringem Grade nachtheilig; dagegen verlangt der ment meistens vollkommene Wasserlöslichkeit. — Eisenchlorü an der Blaufärbung erkannt, welche Ferrikaliumcyanid in der l ervorruft; Salpetersäure giebt sich nach der Methode mit triol und Schwefelsäure zu erkennen; Schwefelsäure wi aryumchlorid nachgewiesen. Der Gehalt an Eisenchlorid d wird in der Weise ermittelt, dass man einen Theil der Lösung guten Durchschnittsmusters mit Zink und Schwefelsäure behandel durch das Chlorid in Chlorür übergeführt wird, und dass man le mit Kaliumpermanganat titrirt. Bei Anwesenheit von Eisenchlo die Menge desselben vorher zu bestimmen und bei der Titrat Abzug zu bringen.

n ungefähren Gehalt von Lösungen an Fe_2Cl_6 giebt das speci-
ewicht nach der von Franz entworfenen Tabelle an:

ew.	Procent Fe_2Cl_6	Vol.-Gew.	Procent Fe_2Cl_6	Vol.-Gew.	Procent Fe_2Cl_6
	2	1,175	22	1,387	42
	4	1,195	24	1,412	44
	6	1,216	26	1,437	46
	8	1,237	28	1,462	48
	10	1,257	30	1,487	50
	12	1,278	32	1,515	52
	14	1,299	34	1,544	54
	16	1,320	36	1,573	56
	18	1,341	38	1,602	58
	20	1,362	40	1,632	60

senoxydnitrat kommt als tief rothbraune Flüssigkeit in den und wird bezüglich seiner Güte in gleicher Weise untersucht wie noxydsulfat s. v. S. 650.

senacetat. Die technische Untersuchung der verschiedenen in del kommenden Gemische von Ferro- und Ferriacetaten (holz- es bezw. essigsaures Eisen) ist nur eine sehr oberflächliche. Ja, Zwecke der Zeugfärberei (Herstellung des sogenannten Chamois) an einem reinen Product eine rohe, theerige und kreosot- Waare (holzessigsaures Eisen) vor, weil diese Bestandtheile schnelle Oxydation des Eisenoxyduls verhindern. Ermittelung ifischen Gewichts, welches 15 bis 18° Bé. betragen soll, ist oft ige vorzunehmende Prüfung; Bestimmungen der Essigsäure, noxydul- und des Eisenoxydgehaltes werden bei der Billigkeit re in der Regel nicht ausgeführt.

2) Aluminiumsalze.

un. (*Kalium- und Ammon-Aluminiumsulfat.*)

Die zur Fabrikation des Alauns dienenden Stoffe sind: schiefer und Alaunerde. 2) Kalium- bezw. Ammoniumsalze ss).

Alaunschiefer und Alaunerde. Der Werth derselben hängt von dem Gehalt an Schwefelkies resp. an (durch dessen Verwitterung entstandener) Schwefelsäure und an Thonerde ab. Zur Prüfung des Alaunerzes bestimmt man in einem Theil des richtig entnommenen und gut durchmischten Durchschnittsmusters die durch Wasser ausziehbare Menge Schwefelsäure mittelst Baryumchlorid, während in einem anderen Theil der Gesammtschwefelgehalt nach einem der Verfahren ermittelt wird, welche zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten dienen (s. Cap. Schwefelsäure). Aus der Differenz zwischen beiden Werthen ergiebt sich der Gehalt an Schwefelkies (FeS_2).

Zur Bestimmung der in verwitterten oder gerösteten Erzen enthaltenen Menge wasserlöslicher Basen kocht man eine Probe mehrere Male mit Wasser aus, dampft die Lösung, bezw. einen Theil der zu einem Liter aufgefüllten Lösung nach Zusatz von wenig Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure auf ein kleines Volumen ein und trennt alsdann Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium nach den üblichen Methoden.

Kalium- (seltener) *Ammoniumsalze.* Die Wahl des Fällungsmittels hängt von dessem Preis, hauptsächlich aber von der Beschaffenheit der Garlauge ab, ob dieselbe freie Schwefelsäure oder im Wesentlichen nur Aluminiumsulfat oder neben diesem mehr oder weniger fremde Sulfate (Eisenoxyd- bezw. Eisenoxydulsulfat) enthält.

In Anwendung kommen: a) Kalium- und Ammoniumsulfat (selten). Diese Salze werden durch eine Schwefelsäure- bezw. durch eine Ammoniakbestimmung mittelst des von P. Wagner modificirten Knop'schen Azotometers (Näheres siehe im Cap. „Kunstdünger") auf ihre Reinheit untersucht.

b) Chlorkalium. Das am häufigsten zur Anwendung gelangende Chlorkalium aus Stassfurter Abraumsalz, welches zwischen 80 und 85 Proc. Kaliumchlorid enthält, wird nach der Platinchlorid-Methode auf seinen Gehalt an KCl geprüft. In den meisten Fällen begnügt man sich jedoch die „alaunbildende Kraft" dieser Materialien zu prüfen (s. Betrieb).

Betrieb. Während des Verwitternlassens und des Röstens der Alaunerze findet eine Untersuchung auf chemischem Wege nicht statt. Dieselbe beschränkt sich vielmehr auf Prüfung der verschiedenen Laugen.

Rohlauge. Der Concentrationsgrad (die Stärke oder das specifische Gewicht), welcher bei dieser Lauge meistens zwischen 20 und 25° liegt, wird in Deutschland fast allgemein durch das Beaumé'sche Aräometer ermittelt. Den von demselben angegebenen Graden entsprechen die in folgender Tabelle angeführten specifischen Gewichte.

Grade Beaumé	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Specifisches Gewicht
1	1,0069	26	1,2182
2	1,0139	27	1,2285
3	1,0211	28	1,2390
4	1,0283	29	1,2497
5	1,0356	30	1,2605
6	1,0431	31	1,2716
7	1,0506	32	1,2828
8	1,0582	33	1,2943
9	1,0661	34	1,3059
10	1,0740	35	1,3177
11	1,0820	36	1,3298
12	1,0901	37	1,3421
13	1,0983	38	1,3546
14	1,1067	39	1,3674
15	1,1152	40	1,3804
16	1,1239	41	1,3937
17	1,1326	42	1,4072
18	1,1415	43	1,4210
19	1,1506	44	1,4350
20	1,1598	45	1,4493
21	1,1691	46	1,4640
22	1,1786	47	1,4789
23	1,1883	48	1,4941
24	1,1981	49	1,5097
25	1,2080	50	1,5255

as in England übliche Twaddle'sche Aräometer, welches die schen Gewichte von 1000 bis 2000 (das specifische Gewicht des rs bei 16,2° C. zu 1000 angenommen) umfasst, hat vor dem né'schen den Vorzug, dass man für jeden Grad Twaddle 5 Ein- zu 1000 nur zu addiren braucht, um das specifische Gewicht zu n, wie folgende Tabelle veranschaulicht:

Grade Twaddle	Specifisches Gewicht	Grade Twaddle	Specifisches Gewicht
0	1000	110	1550
10	1050	120	1600
20	1100	130	1650
30	1150	140	1700
40	1200	150	1750
50	1250	160	1800
60	1300	170	1850
70	1350	180	1900
80	1400	190	1950
90	1450	200	2000
100	1500		

ine quantitative Analyse der Rohlauge, welche neben Aluminium- hauptsächlich Eisenoxyd-, Eisenoxydul-, Calcium-, Magnesium- und

sultate geben, so genügen sie für den Betrieb vollkommen, weil etwaige fferenzen zwischen den Betriebs- und Proberesultaten zum Theil darch ausgeglichen werden, dass aus den verschiedenen Mutterlaugen, lche entweder Aluminiumsulfat oder Kalium- bezw. Ammonsulfat im berschuss enthalten und welche in Reservoirs zusammengebracht werden, ch dem Versieden noch eine weitere Ausscheidung von Alaun statthat.

Eine vollständige quantitative Analyse der Alaunlauge rd sich so ausführen lassen, dass man in einem Theil derselben die hwefelsäure mit Baryumchlorid, in einem anderen das Chlor durch llung mit Silbernitrat und in einem dritten Theil die Basen Eisen, minium, Calcium, Magnesium und die Alkalien nach den üblichen thoden bestimmt, welche sich im Capitel „Eisen", S. 402 ff., ausbrlich angegeben finden.

Mutterlauge. Die Mutterlauge von der ersten sowie die der eiten Krystallisation wird nach dem Eindampfen durch die Alaunprobe enfalls auf den Aluminiumsulfatgehalt geprüft. Zeigen die letzten tterlaugen einen Gehalt von nur 1 bis 2 Proc. an diesem Salz, so det keine weitere Verarbeitung auf Alaun statt. Dagegen werden selben, falls sie hinreichend Eisenoxydul- oder Eisenoxydsulfat entlten, welches durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen (S. 418), auf Eisenvitriol verarbeitet.

Raffinirter Alaun und Rückstände. Die Gewinnung von finirtem Alaun durch Umkrystallisation des Rohalauns erfordert bedere chemische Untersuchungen nicht; ebenso wenig hat eine stete ifung der Auslaugerückstände und der Siedeschlämme, welche Eisenoxyd (Englisch-Roth, Braunroth, Colcothar etc.) verarbeitet rden, statt. Die Bestimmung des Gesammteisengehaltes dieser fallstoffe kann nach Lösung und Reduction zu Eisenoxydulsulfat mitst Kaliumpermanganat leicht ausgeführt werden.

Erzeugniss. (Alaun.) *Qualitative Prüfung.* Da man in Krystallform und in dem Aussehen der Producte hinreichende rantie für deren Reinheit hat, so beschränkt sich die chemische Unterhung des Alauns in den meisten Fällen auf eine qualitative Prüfung Eisen und auf freie Schwefelsäure.

Schwefelsäure. Diese weist man mittelst Blauholztinctur (nach esecke), welche durch vorhandene freie Säure schwach gelb, dagegen ch neutrale Salze (Alaun, Aluminiumsulfat) tief violettroth wird, oder ch Ausziehen mit Alkohol nach (s. unter Aluminiumsulfat).

Eisen. Weil schon ein Gehalt von $1/_{1000}$ Eisenoxyd den Alaun Zwecke der feinen Seiden- und Baumwollfärberei unverwendbar cht, so wird der Handelswerth hauptsächlich nach dem Eisengehalt timmt. Eine Prüfung desselben mittelst Kaliumsulfocyanid oder mit rocyankalium ist daher unerlässlich.

), Wasser und freie Säure, geringere Sorten sind auch auf Arsen zu fen. Eisen wird nach Zusatz von Salpetersäure mit Kaliumsulfonid oder Kaliumferrocyanid, Arsen durch Einleiten von Schwefelserstoff in die Lösung eines grösseren Durchschnittsmusters oder telst des Marsh'schen Apparates nachgewiesen. Der Wassergehalt rd, wie bei „Alaun" angegeben ist, bestimmt. Zur Ermittelung des triumsulfatgehaltes kann man die Thonerde (nebst Spuren von en) mit Ammoniak fällen, das Filtrat verdampfen und den Rückand zur Verjagung der Ammonsalze im Platintiegel glühen.

Für den Nachweis freier Schwefelsäure sind mehrere Methon vorgeschlagen: Giesecke empfiehlt Blauholztinctur (s. „Alaun"); ein Ultramarinpapier (wobei jedoch wohl zu beachten ist, dass die schiedenen Ultramarinsorten verschieden widerstandsfähig gegen Säuren d); O. Miller schlägt, gleichzeitig für die quantitative Bestimmung freien Säure, vor, das Aluminiumsulfat längere Zeit mit kaltem Alkohol uziehen, den Auszug auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne zu dampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen und mit Normalalkali er Zusatz von Methylorange als Indicator zu titriren. Nach Hager [1]) man zwei Tropfen Gurjunbalsam im Reagircylinder mit 3 ccm Essigre erwärmen, 0,25 g des zerriebenen Aluminiumsulfats unter Umwenken hinzufügen und die Mischung, falls sie erkaltet war, nochls gelinde erwärmen. Bei Abwesenheit von freier Schwefelsäure steht eine gelbliche oder gelblichweisse Mischung, welche auch Verlauf mehrerer Stunden keine blaue Färbung annimmt. Das Vordensein freier Schwefelsäure in Spuren verräth sich durch eine nach s 10 Minuten eintretende hellblaue Färbung; bei beträchtlicheren ngen Schwefelsäure wird die Farbe dunkelblau.

Fleck [2]) hat drei Proben Aluminiumsulfat folgendermaassen ammengesetzt gefunden:

Natriumsulfat	0,77	bis 4,3	Proc.
Freie Schwefelsäure [3]) . . .	0	„ 0,73	„
Wasser	47	„ 47,5	„

Aluminiumchlorid. Dieses in der Farbenfabrikation als densationsmittel zur Anwendung gelangende Salz, welches durch wirkung von Chlor auf ein Gemisch von Aluminiumhydroxyd und le hergestellt wird und eine weisse, harte, körnige Masse darstellt, rliegt in den wenigsten Fällen einer Untersuchung. Eine solche hat n praktischen Werth nur in dem Falle, wenn man im Kleinen einen densationsversuch nach der Friedel und Crafts'schen Methode führt und die Menge des Condensationsproductes mit dem aus einem

1) Pharm. Centralh. 27, 440.

2) Journ. f. prakt. Chem. 119, 243.

3) Man spricht von freier Schwefelsäure, während doch bei dem Vorhandenvon Na_2SO_4 $NaHSO_4$ zugegen ist.

gleichen Versuche mit einem erprobten und als brauchbar anerk Aluminiumchlorid erhaltenen vergleicht.

Ueber den Gehalt des wasserhaltigen Chloralumin welches meistens als Flüssigkeit in den Handel kommt und Färberei und Druckerei vielfach verwendet wird, an Al_2Cl_6 giel Spindelung mit dem Beaumé'schen Aräometer und die nachst Gerlach'sche Tabelle hinreichenden Aufschluss. Prüfung auf ist gewöhnlich nicht zu unterlassen.

Vol.-Gew.	Procent Al_2Cl_6	Vol.-Gew.	Procent Al_2Cl_6
1,036	5	1,197	25
1,073	10	1,242	30
1,112	15	1,290	35
1,154	20	1,341	40

Aluminiumacetat. Mehrere unter der Bezeichnung „essi Thonerde" in den Handel gebrachte Flüssigkeiten dienen in ausg tem Maasse als Beizen in der Baumwolldruckerei und -färberei. Untersuchung beschränkt sich auf die Controle des specifisch wichts, sowie auf die qualitative Prüfung auf Eisenverbindu welche selten vollständig fehlen und den Werth der Waare be Vermuthet man den Zusatz von anderen billigeren Salzen, so kan eine gewichtsanalytische Bestimmung des Alumniumoxydgehalte schluss über die Güte geben.

Aluminiumnitrat kommt gewöhnlich als 15 Be. schwere in den Handel, deren Untersuchung in derselben Weise ausgeführ wie die des Acetats.

Aluminiumrhodanid (*Rhodanaluminium*) findet hohen Preises wegen als Beize nur für feinere Farben und empfi Nüancen Verwendung. Es kann in Folge seiner Gewinnung aus Alum ulfat und Baryum- oder Calciumrhodanid verunreinigende Beimeng von diesen Rhodaniden oder von Aluminium- oder Calciumsulfa halten, welche bei der Untersuchung berücksichtigt werden m ebenso ist die Feststellung des specifischen Gewichts nöthig, d mehrere Sorten der Waare von sehr verschiedener Schwere im H finden.

..miniumhydroxyd (*Thonerdehydrat*) kommt als ..em Trockengehalt von 25 Proc. in den Handel und

ı es nicht vollständig ausgewaschen worden ist, Natriumsulfat, iumcarbonat und Spuren von Eisenhydroxyd enthalten. Gutes ıerdehydat soll sich vollständig in Essigsäure lösen. Ein selbst in ralsäuren unlöslicher Rückstand deutet auf einen Zusatz von Kaolin niniumsilicat) oder von Blanc fixe.

3) Chromsalze.

Rohstoff. Chromeisenstein. Sämmtliche Chromsalze werden lem Chromeisenstein dargestellt, einem Minerale, dessen wesentliche ndtheile Chrom- und Eisenoxyd sind, welchen sich Kieselsäure, ıerde und Magnesia als nie fehlende Begleiter anschliessen. Der h des Chromeisensteins wird durch seinen Chromgehalt bedingt; 'eststellung desselben ist aber in Folge der Widerstandsfähigkeit, ıe das Mineral gegen alle Reagentien auf trockenem wie auf nassem zeigt, eine ziemlich umständliche. Unter den zahlreichen in Vorg gebrachten Aufschliessungsmethoden sind kaum zwei, welche eine lle und doch für die Technik hinreichend sichere Bestimmung des ns ermöglichen. Wir wollen im Nachstehenden zwei Methoden aus-ch mittheilen, welche die gebräuchlichsten sind und eine genaue ttelung des Chroms sowohl wie der übrigen Bestandtheile des neisensteins gestatten; während wir uns beschränken müssen, hinhtlich mehrerer anderer Methoden auf die Originalabhandlungen rweisen.

1) Methode von Genth. Eine gewogene Menge des zu einem ılbaren Pulver verriebenen Erzes[1]) wird mit 12 Thln. Monokalium- ($KHSO_4$) in einem geräumigen Platintiegel bei einer die Schmelz- des Kaliumsalzes kaum übersteigenden Temperatur während etwa inuten geschmolzen und darauf 15 bis 20 Minuten bis zum Glühen Tiegelbodens erhitzt. Die Schmelze des auf diese Weise aufge-ssenen Minerals kann wegen der Bildung von in Säuren schwer hem Kaliumchromsulfat nicht sofort mit Wasser ausgelaugt werden, rn wird durch weiteres Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kalium- t oxydirt. Man fügt zunächst 6 Thle. Natriumcarbonat hinzu, t etwa eine Stunde lang in gelinder Rothgluth, setzt darauf 6 Thle. mnitrat hinzu und erhitzt noch 15 Minuten lang zum Hellroth- n. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser; es sich Kaliumchromat nebst geringen Mengen Kieselsäure und erde, während Eisenoxyd, Manganoxydoxydul, Magnesia ungelöst kbleiben. Kleine Mengen von in Lösung gegangenem Kalium- und -Manganat werden durch Erhitzen mit wenig Alkohol zersetzt.

Schlämmen des Pulvers ist unzulässig, weil dabei Entmischung erfolgt.

misch von 2 Thln. Natriumcarbonat und 3 Thln. Calciumoxyd) und Schwarz [1]) (Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat). letztere Methode jedoch vor der älteren von J. Blodget Britton, lche ein Gemisch von Kaliumchlorat und Natronkalk in Anwendung ngt, Vorzüge besitzt, ist bislang nicht festgestellt. Die Titration der romsäure geschieht durch Einfliessenlassen der mit Schwefelsäure anäuerten Lösung in eine saure Lösung von Normal-Ferroammonsulfat cht umgekehrt, wegen der Bildung von Chromchromat) und durch cktitriren mit Chamäleon (s. folg. S.).

Aus der umfangreichen Literatur über die Analyse von Chromeisennen mögen noch folgende Arbeiten namhaft gemacht werden: Souchay, senius' Zeitschrift für analytische Chemie 4, 63; Blodget Britton, d. 9, S. 487; W. Dittmar, ibid. 18, 126; Clouet, Compt. rend. 67, 2; Péligot, ibid. 67, 871; Christomanos, Ber. der deutsch. chem. s. 10, 343; s. Kern, ibid. 10, 413.

Erzeugniss. Kalium- bezw. Natriumchromate. Unter den omsauren Salzen findet die weitaus grösste Verwendung das Kaliumbromat; in neuester Zeit wird auch die Anwendung des Natriumbromats eine immer ausgedehntere, weil es dem Kaliumsalz gegenüber Vorzug der leichten Löslichkeit in Wasser und ferner den der igkeit hat.

Das in den Handel gebrachte Kaliumbichromat ist in der Regel grosser Reinheit (98 bis 99 Proc.); es enthält fast immer eine gege Menge Kaliumsulfat (1/2 bis 1 Proc.) und einen unbeträchtlichen Wasser nicht löslichen Rückstand (1/4 bis 1/2 Proc.); bei der Handelsre wird ein Gehalt von 67 1/2 bis 68 Proc. Chromsäure (CrO_3) garan. — Das im Grossbetriebe gewonnene Natriumbichromat zeigt die nheit des Kaliumsalzes nicht; der Gehalt an Natriumsulfat ist behtlicher, der kohlige, nicht wasserlösliche Rückstand zuweilen bedeuder; auch ist die anhaftende Feuchtigkeit oft nicht unbeträchtlich. Salz wird entweder in fein krystallisirter Form ($Na_2Cr_2O_7, 2H_2O$) r in wasserfreiem Zustande in Form unregelmässiger Brocken, mit m garantirten Chromsäuregehalt von 73 bis 74 Proc. dargestellt. — neutralen (gelben) Salze, Kalium- und Natriumchromat, finden eine beschränkte Anwendung in der Technik; bei ihrer Untersuchung besonders auf die Sulfate und die Carbonate von Kalium bezw. Natrium ksicht zu nehmen.

Da für die Verwendung dieser Salze allein der Gehalt an Chrome von Wichtigkeit ist, so wird sich, falls nicht das Aussehen der re bei den Bichromaten hinreichende Garantie für die Güte bietet, quantitative Untersuchung auf die Feststellung der Chromsäurege beschränken. Letztere kann schnell und mit grosser Genauigkeit

[1]) Schwarz, Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1884, S. 11.

nach zwei maassanalytischen Methoden ausgeführt werden; für
löst man eine grössere Probe, welche natürlich ein Durchschnitts
der ganzen Partie darstellen muss, zu 1 Liter und verwendet (ev
nach noch weiterer Verdünnung) einen Theil derselben zur Analy

1) Methode mittelst Chamäleon. Zu der mit Schwef
angesäuerten Lösung des Salzes setzt man eine überschüssige, bek
Menge von Mohr'schem Salz — Eisenammonsulfat — oder von
Eisen; letzteres wird im Kohlendioxydstrome aufgelöst. Das in
Fällen vorhandene Ferrosulfat wird durch die Chromsäure zu Ferri
oxydirt, während diese selbst zu Chromosulfat reducirt wird (6
$+ 2 CrO_3 + 6 H_2SO_4 = 3 Fe_2 3 SO_4 + Cr_2 3 SO_4 + 6 H_2O$).
verdünnt die Lösung stark mit ausgekochtem Wasser und bestimm
Chamäleon diejenige Menge Ferrosulfat, welche durch die Chro
nicht oxydirt worden ist.

2) Jodprobe. 0,1 bis 0,2 g des Salzes oder einen entsprech
Theil der Lösung erhitzt man in einem kleinen Kölbchen mit c
trirter Salzsäure längere Zeit zum Kochen und leitet das sich entwi
Chlor ($2 CrO_3 + 12 HCl = Cr_2Cl_6 + 6 H_2O + 6 Cl$) in eine V
welche eine Lösung von Kaliumjodid (auf je 0,1 g Salz ca. 2 g) e
Die dem Chlor entsprechende, frei gewordene Jodmenge wird
durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit und Zurücktitrir
Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. Zur Entwickelun
Chlors wendet man denselben Apparat an, welcher zur Untersuchu
Braunsteins nach dieser Methode dient (s. d.).

3) Vollständige Analyse. Für den Fall, dass eine vollst
quantitative Analyse des Chromats gewünscht werden sollte, geschi
Ausführung derselben in folgender Weise: Man löst eine gewogene
in Wasser, reducirt die Chromsäure durch Erhitzen mit Salzsäu
Alkohol zu Chromchlorid, fällt letzteres kochend heiss durch A
hydroxyd (unter Zusatz von etwas Ammonsulfid), filtrirt das C
hydroxyd ab, wäscht mit heissem Wasser aus und verwandelt e
dem Trocknen und Glühen in Chromoxyd. Das Filtrat dampft man i
Platinschale, zuletzt in einem gewogenen Platintiegel zur Trock
t den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze bis zum sch
ühen. Das hinterbleibende Kaliumchlorid wird als solches ge
t das Chromat Schwefelsäure, so muss das Kalium als Sul
werden. Man befeuchtet die trockene Masse im Platintieg
ung der Ammonsalze mit Schwefelsäure, erhitzt bis Sc
ämpfe nicht mehr entweichen und glüht. Die letzten Spur
efelsäure werden dadurch entfernt, dass man nach dem E
Tiegels eine kleine Menge Ammoncarbonat in denselben brin
rum zum Glühen erhitzt. Der Zusatz dieses Salzes ist so
den bis zwei Wägungen dasselbe Gewicht ergeben.

stimmung der Schwefelsäuremenge löst man eine be
lzes in Wasser, fällt durch Baryumchlorid B

ulfat und -chromat gemeinschaftlich und reducirt alsdann durch Er**hitzen** mit Salzsäure und Alkohol. Das Baryumchromat geht hierbei **unter** Reduction der Chromsäure zu Chromchlorid in Lösung. Das **zurückbleibende** Baryumsulfat muss mehrmals mit Salzsäure ausgekocht **und** gut gewaschen werden. Eine Reduction der Chromsäure vor der **Fällung** mit Baryumchlorid ist nicht zulässig, weil sich ein Theil der **Schwefelsäure** in Form von Aethylschwefelsäure der Abscheidung mit **Baryumchlorid** entzieht.

Kalium-Chromsulfat (*Chromalaun*) findet in der Woll- und **Baumwollfärberei** Verwendung und wird bei der Alizarindarstellung **als** Nebenproduct gewonnen. Ueber die Güte der Handelswaare giebt **das** Aussehen derselben und die Krystallform hinreichenden Aufschluss. **Oft** ist jedoch der Kaliumsulfatgehalt ein nicht unbeträchtlicher und **kann** die quantitative Ermittelung des Wasser-, des Chrom- und des **Schwefelsäure**-Gehaltes erforderlich machen. Für die Bestimmung der**selben** ist auch die Technik auf die üblichen Methoden der quantitativen **Analyse** angewiesen.

Chromacetat (*essigsaures Chrom*). Aehnlich dem Aluminium**acetat** sind auch hier mehrere verschieden zusammengesetzte Verbin**dungen** als Beizen in der Kattundruckerei im Gebrauch, welche entweder **von** den Consumenten selbst dargestellt werden oder als Lösungen von **... bis** 16° Bé. in den Handel kommen.

Behufs ihrer Werthbestimmung genügt in der Regel eine Spindelung **mit** dem Aräometer; selten ist die Bestimmung der Essigsäure (siehe „**Bleizucker**") oder des Chroms erforderlich. Letzteres kann in der **Weise** bestimmt werden, dass man das Chromhydroxyd nach dem Ab**dampfen** mit Salpeter schmilzt, der Schmelze das gebildete Kaliumchromat **entzieht**, die Lösung mit Essigsäure und dann mit Bleiacetat versetzt. **Das** gebildete Bleichromat wird nach dem Auswaschen in Wasser ver**theilt** und mit Kaliumjodid und etwas Salzsäure versetzt; man fügt **Stärkekleister** hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natrium**thiosulfit**; ein Ueberschuss des letzteren wird mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung **zurückgemessen**.

Chromhydroxyd (*Chromoxydhydrat*). Für die Werthbestimmung **dieser** Verbindung genügt die Feststellung des Wassergehaltes der **Paste**, sowie die Prüfung auf Schwefelsäure, welche in Form von Kalium**- oder** Natriumsulfat in nicht zu bedeutender Menge anwesend sein soll.

4) Kupfersalze.

Kupfervitriol. Als häufigste Verunreinigung dieses Salzes findet **man** einen Gehalt an Eisenvitriol, selten enthält dasselbe Zink, Nickel

oder Arsen. Eine **qualitative** Prüfung wird sich meistens nur auf d
Nachweis von Eisen erstrecken, welcher sich leicht durch Uebersättig
der Lösung mit Ammoniak erbringen lässt. Anfangs gefälltes Kup
hydroxydul löst sich im überschüssigen Ammoniak, während fein v
theilte Flocken von Eisenhydroxyd sich nach längerer Zeit an
Wandungen und dem Boden des Gefässes absetzen.

Behufs **quantitativer** Untersuchung bestimmt man in einem Th
1) den **Wassergehalt** aus dem Gewichtsverlust, welchen eine gewog
Menge lufttrockenen Salzes bei vorsichtigem längeren Erhitzen erlei
2) die **Schwefelsäure** durch Fällung mit Baryumchlorid; 3) aus
Lösung eines anderen Theils des Salzes wird mit Schwefelwasser
Kupfersulfid gefällt und im Filtrat von diesem **Eisen** (nach Verjag
des Schwefelwasserstoffs und Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat) n
der Acetatmethode von **Zink** und **Nickel** getrennt. Die letzte
beiden Metalle werden gemeinsam durch Natriumcarbonat aus kochen
Lösung gefällt und nach dem Glühen des Niederschlages als Oxyde
wogen. Ist die Menge des Nickels gering, so begnügt man sich mit
qualitativen Nachweis desselben; bei grösseren Mengen löst man die
glühten Oxyde in Salzsäure und trennt dieselben nach S. 608.
Zink und Nickel nicht vorhanden, so wird das Eisen durch Ammo
abgeschieden. — Ueber die Trennung des Kupfers von den einzel
Metallen s. auch den Artikel „Kupfer" in dem Cap. „**Metalle**".

Bei der **Fabrikation des Kupfervitriols zu Freiberg** (in di
Form gelangt die ganze dort gewonnene Kupfermenge in den Han
wird von Zeit zu Zeit der **Eisengehalt** bestimmt. Aus der Lösung
etwa 20 g Kupfervitriol wird das Kupfer elektrolytisch gefällt (S.
das Eisen als Eisentrihydroxyd in bekannter Weise niedergeschl
und als Fe_2O_3 gewogen. In den meisten Fällen begnügt man sich
der qualitativen Prüfung auf **Eisen** und für den Fall, dass der Kup
vitriol sich nicht klar in Wasser lösen sollte, auf **Arsen**. Die N
weisung des letzteren gelingt am einfachsten mit Hülfe des **Marsh's**
Apparates.

Kupferchlorid. Dieses fast nur in der Anilinfarbentechnik
erstoff übertragendes Mittel zur Anwendung gelangende Salz, w
ausschliesslich auf **Arsen** und auf die **Wasserlöslichkeit**
ft und auf seinen **Kupfergehalt** untersucht. Die Bestimm
letzteren kann auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen W
r in der Weise geschehen, dass man das Kupfer mittelst Zink
zsäure abscheidet, dasselbe in einer gemessenen Menge Eisench
ung von bekanntem Gehalt löst und das gebildete Eisenchl
Kaliumpermanganat titrirt. **Franz** hat über den Gehalt
Kupferchloridlösungen folgende Tabelle aufgestellt:

Spec. Gew. $17^1/_2{}^0$ C.	Procent $CuCl_2$	Spec. Gew. $17^1/_2{}^0$ C.	Procent $CuCl_2$
1,018	2	1,250	22
1,036	4	1,278	24
1,055	6	1,306	26
1,073	8	1,334	28
1,092	10	1,362	30
1,118	12	1,395	32
1,144	14	1,429	34
1,170	16	1,462	36
1,195	18	1,495	38
1,222	20	1,528	40

ıpfernitrat [$Cu(NO_3)_2$, $6H_2O$]. Das in den Handel gelangende elches ebenfalls wegen seiner oxydirenden Wirkung in der Theerıdustrie verwendet wird, stellt zerfliessliche dunkelblaue Tafeln e qualitative Prüfung erstreckt sich auf Eisen und freie Salpeterdie quantitative Untersuchung geschieht, wie bei dem vorherɜn Salz angeführt worden ist.

ıpferacetat kommt meistens in krystallisirter Form in den und ist Verfälschungen selten ausgesetzt. Eine qualitative Prü.rd auf Eisen vorgenommen; die Bestimmung der Kupfermenge ıt, wie bei Kupferchlorid (s. o.) angegeben ist.

ıpfersulfid *(Schwefelkupfer)* wird in neuester Zeit von der ıitechnik vielfach den übrigen Kupfersalzen vorgezogen. Dasselbe in Teigform in den Handel (meistens mit 50 Proc. CuS) und ben der Feststellung des Wassergehaltes auf den Eisen- und pfergehalt untersucht.

5) Bleisalze.

.eiacetat *(Bleizucker)* $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $3H_2O$. Reiner Bleilöst sich klar in Wasser; längere Zeit der Luft ausgesetzte e geben eine etwas trübe Lösung, welche jedoch auf Zusatz einiger Essigsäure klar wird. Fällt man behufs qualitativer Unteraus der Lösung das Blei mittelst Schwefelwasserstoff, so darf rat nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ausser

aregehaltes nothwendig sein, so kann dieselbe nach Fresenius[1]) in er Weise ausgeführt werden, dass man 1 g des Salzes und 10 ccm asser (oder 10 ccm, wenn 100 g Salz zu 1 Liter gelöst worden sind) mit cem Schwefelsäure aus einem kleinen Kolben destillirt, die Temperatur letzt auf 160 bis 170^0 steigert, die übergehende Salpetersäure in ormalalkali auffängt und den Ueberschuss an letzterem mit Normalhwefelsäure zurücktitrirt.

6) Silbersalze.

Silbernitrat *(Höllenstein.)* Das reine Salz muss (vor Staub schützt) eine rein weisse Farbe besitzen und mit Wasser eine klare flösung geben; ebenso muss nach dem Uebersättigen der letzteren mit moniak eine ungetrübte, vollständig farblose Lösung erhalten werden. hufs einer qualitativen Prüfung auf Verunreinigungen wird in der eise verfahren, wie sich unter Silber (S. 554 ff.) angegeben findet. Von hem Gehalt an Kalium- oder Natriumnitrat soll man sich auf einche Weise überzeugen können, wenn man einen Streifen Filtrirpapier it der Salzlösung tränkt, denselben trocknet und verglimmt; die alkaiche Reaction der mit Wasser befeuchteten Asche würde durch die Ansenheit einer der genannten Salze bedingt sein. Die quantitative Beimmung des Silbergehaltes geschieht durch Versetzen der Lösung it Salzsäure, Abfiltriren und Wägen des gefällten Chlorids oder durch itration mit $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung (s. S. 558 ff.).

7) Goldsalze.

Goldchlorid, Natrium- und Ammongoldchlorid. Man stimmt den Goldgehalt des Goldchlorids sowie des Ammoniumdoppelzes, falls keine weiteren Metalle zugegen sind, in der Weise, dass man selben in einem gewogenen Porcellantiegel (nicht Platintiegel) längere it vorsichtig, anfangs schwach bis zur Austreibung des Wassers bezw. mmonchlorids, später stärker glüht; es hinterbleibt reines Gold. — triumgoldchlorid wird unter Zusatz von etwas Oxalsäure geglüht, worch metallisches Gold und Natriumchlorid entsteht; ersteres kann nach m Auswaschen des Kochsalzes getrocknet und gewogen werden. — i Anwesenheit anderer Metalle löst man eine gewogene Menge des zes in Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und schlägt mittelst einer sung von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder Oxalsäure metallisches Gold der. Im Filtrat ist die Bestimmung der übrigen Metalle auszuführen.

---

1) Quantitative Analyse, Aufl. VI, S. 517.

Betracht. Für die Gehaltsbestimmung der in flüssigem Zustande blichen Waare genügt die Feststellung des Concentrationsgrades Aräometer; aus einer von Krämer aufgestellten Tabelle ist so- Zinkchloridgehalt zu ersehen:

Spec. Gew. 19,5° C.	Procent $ZnCl_2$	Spec. Gew. 19,5° C.	Procent $ZnCl_2$
1,045	5	1,352	35
1,091	10	1,420	40
1,137	15	1,488	45
1,186	20	1,566	50
1,238	25	1,650	55
1,291	30	1,740	60

ıkacetat [$Zn(C_2H_3O_2)_2$, $2H_2O$]. Dieses in der Technik als die beiden vorigen zur Anwendung gelangende Salz (Con- des Holzes, als Beize in der Färberei) wird zu seiner Werth- ıng hinsichtlich der Verunreinigungen in gleicher Weise unter- .e bei Zinkvitriol (s. v. S.) angegeben ist.

ıkstaub. Die Analyse desselben s. S. 594 ff.

9) Mangansalze.

ngansulfat, Manganchlorid und **Manganacetat** finden echnik eine nur geringe Anwendung. In neuerer Zeit werden er Färberei zur Erzeugung von Modefarben gebraucht. Für 'ecke ist ein Gehalt an Eisenverbindungen nachtheilig, auf ich daher die Untersuchung in erster Linie zu erstrecken hat; entlich im Mangansulfat fast nie fehlender Calciumsulfat- steht der Verwendung nicht entgegen. Eine genauere Analyse ch den gewöhnlichen Methoden ausgeführt, bezüglich derer wir ielle analytische Werke verweisen müssen.

10) Zinnsalze.

ınchlorür *(Zinnsalz, Einfach-Chlorzinn).* In der Tech- ıentlich als Beize in der Färberei) wird fast ausschliesslich das ıltige, in farblosen Nadeln krystallisirende Zinnsalz ($SnCl_2$, $2H_2O$) et. Nur das frisch dargestellte Salz ist in Wasser klar löslich; Zeit der Luft ausgesetzt gewesenes verwandelt sich theilweise ılorid und scheidet beim Lösen in Wasser Zinnhydroxyd ab. Als

Verunreinigungen kommen vor: Verbindungen des Kupfers, des Bl des Zinks, als absichtliche Beimengungen zuweilen Magnesiums Blei, Zink und Kupfer bleiben als Schwefelmetalle ungelöst, wenn eine klare Lösung des Zinnsalzes mit überschüssigem Ammonsulfi setzt, von welchem Zinnsulfür vollkommen aufgenommen wird. Nachweise von Magnesiumsulfat ist es nöthig Zinn, Blei, Zink Spuren der übrigen Metalle zuvörderst mit Schwefelwasserstoff un monsulfid zu entfernen und darauf mit Natriumphosphat zu prüfe

Merz[1]) empfiehlt folgende Prüfung: Man rührt 2 g Zinns die fünffache Menge absoluten Alkohols ein. Reines Zinnsalz lö vollständig; Sulfate von Zink und Magnesium bleiben als krystall Trümmer zurück, während ein pulveriger und flockiger Niede entsteht, wenn Oxydverbindungen des Zinns zugegen sind.

Für die Beurtheilung des Werthes des Zinnsalzes kommt meisten Fällen lediglich der Reductionswerth, d. i. der Gehalt an chlorür ($SnCl_2$), in Betracht, dessen quantitative Bestimmung a fachsten auf maassanalytischem Wege mittelst Jodlösung (S. 61 geführt wird. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesam gehaltes vollführt man durch Ausfällung des Zinns mit Schwefelwas Lösen des Sulfids in Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Glüh Rückstandes und Wägen des Zinndioxyds. (Näheres siehe in de schnitt „Metalle" unter „Zinn".)

Die nachstehende, von Gerlach aufgestellte Tabelle gestatt dem specifischen Gewichte einer Zinnsalzlösung den Gehalt an $SnCl_2$ mit ausreichender Genauigkeit zu ersehen.

Spec. Gew. 15°	Procent $SnCl_2 . 2 H_2O$	Spec. Gew. 15°	Procent $SnCl_2 . 2 H_2O$
1,013	2	1,330	40
1,026	4	1,325	42
1,040	6	1,374	44
1,054	8	1,397	46
1,068	10	1,421	48
1,083	12	1,445	50
1,097	14	1,471	52
1,113	16	1,497	54
1,128	18	1,525	56
1,144	20	1,554	58
1,161	22	1,582	60
1,177	24	1,613	62
1,194	26	1,644	64
1,212	28	1,677	66
1,230	30	1,711	68
1,249	32	1,745	70
1,268	34	1,783	72
1,288	36	1,821	74
1,309	38	1,840	75

[1]) ...ius, Zeitschr. f. anal. Chemie, 1876, S. 487.

Zinnchlorid *(Doppel-Chlorzinn)* ($SnCl_4$). Dasselbe kommt n grosskrystallinischer Form (mit wechselnden, bis 30 Proc. steigenden Mengen Kochsalz), als zerfliessliche Salzmasse oder häufiger in flüssigem, meistens stark salpetersäurehaltigen Zustande (60° Bé.) in den Handel. Ausserdem sind aber noch eine ganze Reihe anderer Zinnpräparate (Zinncompositionen) für die verschiedenen Zwecke der Färberei handelsüblich, welche fast alle kleine Mengen von Eisen enthalten, dann aber zuweilen mehr oder minder mit Zinkchlorid, Zinnchlorür, Kochsalz u. s. f. versetzt sein können. Der qualitative Nachweis von Salpetersäure geschieht durch Hinzufügen eines Eisenvitriolkrystalles, welcher die ihn umgebende Flüssigkeit roth färbt; bei Anwesenheit von Zinnchlorür erhält man mit Quecksilberchlorid einen weissen oder grauen Niederschlag. Die quantitative Bestimmung des Zinngehaltes kann auf gewichtsanalytischem Wege geschehen, wie unter Zinnchlorür angegeben worden ist, oder titrimetrisch in folgender Weise: Man bringt in eine gewogene Menge Zinnchlorid einige Stücke reines Zink, wodurch das Chlorid zu Chlorür und dieses zu metallischem Zinn reducirt wird, welches sich auf dem ungelöst bleibenden Zink niederschlägt. Das schwammförmig abgeschiedene Zinn nebst dem ungelöst gebliebenen Zink wird mit Wasser gewaschen und zweckmässig im Kohlendioxydstrome mit heisser Salzsäure behandelt. Dabei löst sich Zink zu $ZnCl_2$ und Zinn zu $SnCl_2$; letzteres bestimmt man nach der Jodmethode. In ähnlicher Weise werden einer Composition Zinnchlorür und Zinnchlorid bestimmt. Man ermittelt zuerst maassanalytisch die Menge Zinn, welche als Zinnchlorür Lösung ist; reducirt dann einen anderen Theil mit Zink, löst das abgeschiedene Zinn in Salzsäure und titrirt wieder. Die Differenz zwischen dem zuletzt und dem zuerst gefundenen Zinn zeigt die Menge , welche als Zinnchlorid in Lösung war.

Für die Untersuchung der flüssigen Handelswaare genügt bei ller Bezugsquelle in den meisten Fällen eine Bestimmung des specifischen wichts, aus welchem dann an der Hand der von Gerlach ausgearteten Tabellen (deren eine wir auf S. 672 abgekürzt wiedergeben) Stärke ersehen werden kann.

Ammoniumzinnchlorid *(Pinksalz)* $SnCl_4$, $2NH_4Cl$. Man dient sich dieses Salzes, wo man für Zwecke der Färberei einer völlig ntralen, nicht ätzend wirkenden Zinnlösung bedarf. Die Untersuchung d Werthbestimmung (Ermittelung des Gehaltes an $SnCl_4$) geschieht alog der Prüfung des vorhergehenden Salzes. Eine Zinnchloridstimmung ist wichtig, weil der Gehalt an Salmiak schwanken kann.

Natriumstannat *(Präparirsalz, Zinnsoda)* dient im Wollenck als Präparationsmittel und ist qualitativ zu prüfen auf Natriumbonat, Natriumhydroxyd, Arsen- und Antimonverbindungen. lframsäure giebt sich an der blauen Färbung zu erkennen, welche

VIERTE GRUPPE.

[C]HEMISCHE GROSSINDUSTRIE.

INHALT.

XI.

norganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk[1]).

›hstoffe und Erzeugnisse des Leblanc-Processes, der Salpeter-, Potasche-, Chlorkalk- und Ammoniak-Fabrikation.)

1) Englische Schwefelsäure.

Uebersicht. Allgemeines. In den Fabriken von englischer ıwefelsäure unterliegen Rohstoff und Betrieb einer regelmässigen ıufsichtigung und Ueberwachung. Das Erzeugniss prüft man fortfend nur auf seinen Gehalt an H_2SO_4, weil Rohstoff und Betrieb die orderlichen Anhaltspunkte zu seiner Beurtheilung gewähren. Von ı Abfallerzeugnissen werden die Kiesabbrände auf ihren Schwefelıalt untersucht.

Rohstoff. Wichtig ist die Herstellung eines richtigen Durchınittsmusters, da nur dann die chemische Untersuchung Werth hat. ist deshalb (s. S. 687) das im Taschenbuch für Sodafabrikation etc. haltene Verfahren aufgenommen worden, welches dem Verein deutscher lafabrikanten als Norm gilt.

---

[1]) Wie bei der Bearbeitung dieses Capitels in Auflage I. wesentlich Lunge's ndbuch der Sodaindustrie (Braunschweig 1879 und 1880) zu Grunde ₃gt worden ist, fühlt auch der Ref. der vorliegenden Auflage sich ganz bedera Herrn Prof. Lunge zu Dank verpflichtet. Nicht nur hat derselbe die giebigste Benutzung des von ihm herausgegebenen „Taschenbuches für : Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation" in bereitwilligster ise gestattet, sondern auch den Ref. durch Mittheilung seiner neuesten Arten auf dem Gebiete der technischen Analyse unterstützt, so dass auch bei vorliegenden Neubearbeitung vorherrschend Lunge's Ansichten und Urile zum Ausdruck gelangt sind. Da, wo es angezeigt erschien, sind sowohl den Werken von Lunge, wie dem gleichfalls mehrfach benutzten von Winkler, „Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase" bezüglichen Darlegungen zum Theil wörtlich wiedergegeben. — Die aus nge's Taschenbuch entnommenen Untersuchungsmethoden, welche vom ·ein deutscher Sodafabrikanten als Normen angenommen sind, hat durchweg mit * bezeichnet.

Schwefel (Rohschwefel, Gasschwefel), (S. 688 ff.). Man] denselben auf Feuchtigkeits- und namentlich auf Aschengehalt letztere pflegt 2 Proc. (oft $^1/_2$ Proc.) nicht zu übersteigen. Mit wird auch der Schwefelgehalt im Rohschwefel und zwar durch Dige mit Schwefelkohlenstoff ermittelt.

Die Schwefelbestimmung im Gasschwefel, welcher durch Säges theerige Stoffe u. s. w. verunreinigt ist, und auch wechselnde Me von Kalk u. s. w. enthält, welche bei der Verbrennung einen Theil Schwefels zurückhalten, geschieht nach der Methode Zulkowsl welche nur auf den gewinnbaren Theil des Schwefels Rücksicht ni

Kiese (Pyrite) und sonstige schwefelhaltige Rohst (S. 690 ff.). Diese unterliegen überall da, wo ihre Zusammensetzung ihr Verhalten beim Rösten bekannt ist, nur einer Feuchtigkeits- Schwefelbestimmung. Zuweilen wird auch der Gehalt an Ca naten ermittelt. Da solche stets nur in geringer Menge vorhanden so bestimmt man dieselben durch Ermittelung des Gehaltes an CO_2

Eine etwaige Kupfer-, Blei- oder Zinkbestimmung wird selten vorgenommen, weil die Abbrände der entsprechenden Erze den Schwefelsäurefabriken in der Regel ohne Weiteres den Liefer zurückgegeben werden. (Zur Bestimmung von Kupfer und Zink s. Lu Taschenbuch f. Sodafabrikation.)

Ist die Zusammensetzung der Pyrite noch unbekannt, so wird vollständige Analyse erforderlich, denn wenn z. B. Calciumcarbona gegen ist, so bindet dieses beim Rösten eine entsprechende M Schwefelsäure; ist Baryum- oder Calciumsulfat von vornherein vorha so muss man die in diesem vorhandene Menge Schwefelsäure von gefundenen Menge des Schwefels abrechnen. Wenn Blei oder Zink Aufschliessen in Lösung gegangen sind, so ist eine diesen Met äquivalente Menge von Schwefel in Abzug zu bringen, weil Blei- Zinksulfat sich bei der Temperatur des Pyritofens fast nicht zers Häufig wird man auch auf Arsen, mitunter auch auf Kieselsäure p müssen, weil bei hohem Gehalt an letzterer „explosive“ [2]) Eigensch des Pyrits zu befürchten sind und weil, falls der Pyrit Kupfer en össere Mengen von Kieselsäure den Werth der Abbrände verrin n Gehalt an Silber und Gold beeinflusst den Handelswerth der I cht. (Analysen von verschiedenen Schwefelkiessorten unge, Sodaindustrie I, 90.)

Bezüglich der Feststellung des Werthes von sonstigen Erzen Hüttenproducten, die zur Schwefeldioxyderzeugung in den Schw

1) Dingl. Journ. 241, 52.

2) Einige Sorten der spanischen Kiese verknistern unter starker Verp it nach dem Entzünden und geben dabei so viel feines Pulver, da Kurzem verstopfen und verschlacken.

ırefabriken verwandt werden (Zinkblende, Bleistein, Kupferstein u. s. w.), ıss auf den metallurgischen Theil dieses Werkes verwiesen werden.

Zum Zwecke der Schwefelbestimmung hat Lunge am besten, sichersten l billigsten das „nasse" Aufschliessen mit Königswasser (S. 690) gefunden, leich Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. XIX, 53) zu dem Resultat gelangt dass bei diesem Verfahren der Schwefelgehalt bis zu $1^1/_2$ Proc. zu niedrig l nicht übereinstimmend gefunden werden kann. Diese Ungenauigkeit ist h Fresenius bedingt durch die Löslichkeit von Baryumsulfat in Eisenchlorid- ıng und durch den Umstand, dass das Baryumsulfat eisenhaltig fällt und ıer vom Eisen schwer zu trennen ist. In der Chem. Ztg. 1880, S. 83 giebt nge die Löslichkeit des Baryumsulfats in sauren Eisenchloridlösungen zu, l empfiehlt gleichzeitig, das Baryumsulfat längere Zeit vor dem Filtriren itzen zu lassen und nach dem Glühen zu reinigen. Eine Rothfärbung hat nge nicht beobachtet; er hält seine Methode auch noch jetzt für die dem rikbetriebe entsprechendste und glaubt, der von Fresenius gefundene Mehr- alt rühre von Schwerspath und Bleiglanz (in dem untersuchten Kiese) her. lerdings hat Lunge seine Methode durch Ausfällung des Eisens mit Ammoniak, mit gleichzeitig eine Beseitigung des Säureüberschusses erreicht wird, ver- ssert. Fresenius empfiehlt die von ihm genau ausgearbeitete Salpeterschmelze 692), die, wenngleich umständlicher als das Verfahren mit Königswasser und mit kleinen, $^1/_2$ g nicht übersteigenden Proben ausführbar, doch wegen r Genauigkeit unten ausführlich beschrieben ist.

Böckmann (Chem. techn. Untersuchungsmethoden I, S. 119) schmilzt g mit der 50fachen Menge einer Mischung von 6 Thln. reinem Natrium- bonat und 1 Thl. Kaliumchlorat in einer Platinschale. Diese Methode hat dem Verfahren von Fresenius den Vorzug, dass wegen der Abwesenheit Salpetersäure das lästige Eindampfen unnöthig ist. Beide Schmelzverfahren gen jedoch den für den Schwefelsäurefabrikanten werthlosen Schwefelgehalt vorhandenem Bleiglanz und Schwerspath mit in Lösung und somit zur timmung.

Von sonstigen Verfahrungsweisen seien genannt: die Benutzung von rother chender Salpetersäure (Fresenius), von Kaliumchlorat und Salzsäure oder iumchlorat und Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) an Stelle des Königswassers. bekannte Methode von Pelouze (Compt. rend. LIII, 685), nach welcher s den fein gepulverten Pyrit mit Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Natrium- rid und einer genau gewogenen Menge Natriumcarbonat mengen und glühen, Schmelze in Wasser lösen, die Lösung filtriren, den Niederschlag auswaschen die nicht in Sulfat verwandelte Menge Natriumcarbonat auf alkalimetrischem e bestimmen soll, ist von vielen Chemikern als unbrauchbar erkannt worden. lb schlägt vor, das fein gepulverte Erz mit 5 g Soda und 50 g Kupferoxyd dunkler Rothgluth zusammen zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit sem Wasser zu behandeln, zu filtriren und im Filtrat die überschüssige Soda metrisch zu bestimmen. — In den Freiberger Fabriken mengt man nach hwarzenberg 1 g fein geriebenen Kies mit 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat ebenso viel Salpeter, schmilzt das Gemenge in einem kleinen eisernen lchen in einem rothglühenden Muffelofen zusammen, löst es in heissem ser auf und filtrirt in ein Becherglas, in dem sich Salzsäure zur Sättigung überschüssigen Natriumcarbonats befindet. Dann lässt man kurze Zeit en und bestimmt die Schwefelsäure durch titrirte Baryumchloridlösung. e Methode, verändert durch das Verfahren der Titration der Schwefelsäure ı Wildenstein (vergl. Fresenius, quantitative Analyse 1885), kann Ref. sehr fehlen (S. 693); derselbe hat sie mit Erfolg in mehreren Fabriken eingeführt. en ihrer leichten Ausführbarkeit kann ein angelernter Knabe von 15 Jahren t kurzer Uebung täglich in 6 bis 8 Stunden Arbeitszeit 20 bis 24 Proben

Den Säurestand kann man durch ein mit dem Inneren der Kammer nunicirendes Gefäss, in welchem ein mit einem Maassstabe verbundener immer steht, beobachten. Das mehrfach angegebene Verfahren, aus in einen Maasscylinder innerhalb einer gewissen Zeit eingetropften e auf die Production zu schliessen, ist nur bedingungsweise ssig, da die Menge derselben von den verschiedensten Umständen ngt.

Die Farbe der Gase lässt sich durch je zwei gegenüber stehende scheiben (Laterne), welche an den die Kammern verbindenden Röhren an den Kammerwänden selbst angebracht sind, oder auch durch an ere angesetzte Glasglocken, welche nach kurzem Lüften die Farbe en, erkennen; sie soll gelblich sein. Die Glasgloken dienen auch zur rtheilung der Gase durch den Geruchssinn. Im vordersten Theile des mersystems soll Schwefligsäure noch etwas vorherrschen, weiter nach en Salpetrigsäure mehr und mehr überwiegen. — Mitunter bestimmt auch die Stärke des in den Bleikammern herrschenden Gasdruckes r. -Zuges mittelst Anemometer (S. 708 ff.).

Die Concentration der gebildeten Säure wird durch Aräometer ittelt, sie schwankt bei geordnetem Betriebe zwischen 50 bis 53° Bé., prechend einem Volumgewichte von 1,530 bezw. 1,580 bei 15° C. erdings wendet man vielfach zu diesem Zwecke an Stelle der sehr chieden graduirten Baumé-Spindeln die sog. Densimeter (nach ischer) an. In England ist Twaddell's Aräometer allgemein im rauch. — Der Gehalt der Kammersäure an Stickstoffsäuren wird rimetrisch mit Hülfe der bekannten Eisenvitriolreaction, oder mit ienylamin, bei Anwesenheit von Selen aber mit Brucin bestimmt. nanchen Fabriken sucht man durch festgesetzte (sehr umständliche zeitraubende) Analysen einen ganz bestimmten Gehalt an Salpetern in dem Kammersysteme zu sichern. — Um die Ausbeute an e zu ermitteln, muss man bekanntlich die gewonnene Raummenge che sich aus dem Säurestande in der Kammer ermitteln lässt) mit Volumgewichte multipliciren. Zweckmässig werden dabei die gelenen Werthe auf eine Säure von bestimmter Concentration 50 oder Bé. = einem spec. Gew. von 1,53 bezw. 1,711 (Normalsäure [1]) icirt. Um diese wichtige Ermittelung fortwährend rasch vornehmen önnen, empfiehlt Lunge die Anfertigung einer Tabelle für jede kammer, aus welcher sich die Menge der Säure für jeden Höhenstand e Weiteres in Litern ablesen lässt. Aus der so gefundenen Literzahl der mit dem Aräometer ermittelten Stärke der Säure lässt sich die ichtsmenge von Normalsäure berechnen; man hat nur nöthig, die

---

[1]) 66° Säure als Normalsäure der Productionsberechnung zu Grunde zu , ist nicht mehr zu empfehlen, da in Folge des sehr verschiedenen Ge- s der heute unter dieser Bezeichnung in den Handel gehenden Säuren der iff vom Standpunkte der Praxis aus ein zu dehnbarer ist.

erstere mit dem entsprechenden Factor aus der Gehaltstabelle (s. S. 7
zu multipliciren.

Will man die Kammergase auf ihren Gehalt an Schwefligsä
und Salpetergasen untersuchen, so verfährt man wie bei den G
vor und hinter dem Gay-Lussac-Thurme (S. 703). Auch die Messu
der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase die Kammern durchstreic
werden, wie dort angegeben ist, vorgenommen [1]).

Gay-Lussac-Thurm. Die aus den Kammern in den „
Lussac" eintretenden und die diesen Apparat verlassenden
verfolgt man, indem man ihre Farbe durch eine in das Uebe
rungs- bezw. Austrittsrohr angebrachte Laterne beobachtet, mit
auch auf ihren Gehalt an Schwefligsäure und Stickstoffsa
stoffverbindungen prüft. Die Untersuchung dieser Gase
sämmtliche Bestandtheile ist (S. 700 ff.) ausführlich behandelt.
wichtigste Bestimmung in denselben ist die des Sauerstoffgeh
(er soll durchschnittlich sechs Raumprocente betragen), welche nebe
regelmässigen Untersuchung der Röstgase auf Schwefeldioxyd das
Mittel zur Sicherung eines geregelten Betriebes abgiebt. Auch
Lunge werden in den besten Fabriken auf dem Continent von
Gasen überhaupt nur die Röstgase vor Eintritt in das Kammers
und die Abzugsgase aus dem Gay-Lussac analytisch untersucht.
fortlaufende Zugmessung im Austrittsrohre mit Hülfe eines A
meters (S. 708 ff.) trägt sehr zur Erhaltuug der Regelmässigkei
Betriebes bei.

Den Sauerstoffgehalt ermittelt man in einer von den s
Bestandtheilen befreiten Gasprobe, welche man entweder zu beli
Tageszeit als Einzelprobe entnimmt oder welche einer, während 24 St
vermittelst eines passenden Aspirators gesammelten, Gasmenge als
zuverlässigen Durchschnittsprobe für den ganzen Tag entstammt.
Absorption des Sauerstoffs erfolgt mittelst Phosphor oder Kal
pyrogallat. Der dem letzteren Verfahren von Calvert gemacht
wurf, dass bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallat auf Sau
Kohlenoxyd entstehe und dass dieses Reagens daher kein zuverlä
sei, trifft für die hier in Frage kommenden Untersuchungen nicht
Poleck gefunden hat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869, S. 451), da
Kohlenoxydbildung bei Gasgemischen bis zu 20 Volumprocenten
stoff (wie sie im Schwefelsäurebetrieb nie vorkommen) nicht e
Ausser anderen Apparaten benutzt man vortheilhaft den vom Refe
speciell für den vorliegenden Zweck construirten [2]), welcher in drei M
eine Bestimmung auszuführen erlaubt.

---

[1]) Es sei hier auf die ausführliche Arbeit von Lunge und Naef,
Vorgänge in den Schwefelsäurekammern", Chem. Ind. 1884, S. 5, ve

[2]) Unter Anderem zu beziehen von Geissler's Nachfolger in Bon

Früher wurde auch frisch gefälltes Eisenhydroxydul als Absorpmittel vorgeschlagen, doch ist die Arbeit mit diesem Niederschlage en Betrieb zu umständlich.

Kupferammoniumchlorid verwendet man bei Benutzung des von ı u. A. verbesserten Orsát'schen Apparates, den man, wiewohl stspielig ist, der bequemen Handhabung wegen neuerdings auch in efelsäurefabriken eingeführt hat.

Auch die Gasbüretten von Winkler u. A. können bei Anwendung ger Absorptionsmittel Verwendung finden. Die ebenfalls schon r, auf Vorschlag von Lindemann bekannte Anwendung von Phos- ist neuerdings im Taschenbuch deutscher Sodafabrikanten von ;e als bestes Mittel in Verbindung mit dem Orsat-Apparat empfohlen.

Die den „Gay-Lussac" verlassende Absorptionssäure „Nitrose" iegt einer fortwährenden regelmässigen Prüfung auf ihren Gehalt an toffsauerstoffverbindungen (S. 711). (Derselbe sollte nie unter 1 Proc. ıicht über $2^1/_2$ Proc. N_2O_3 betragen.) Der Hauptbestandtheil, er zur Bestimmung gelangt, ist die Salpetrigsäure. Stickoxyd, es zwar auch mit der Nitrose in Berührung kam, wird von conrter Schwefelsäure nicht gelöst (Cl. Winkler und Kolb). Bei senheit von Salpetersäure ist die Gegenwart auch geringer Mengen ben ausgeschlossen. Untersalpetersäure wird bei Berührung mit :felsäure sofort in Salpetrigsäure und Salpetersäure zerlegt. In der ıe ist daher nur Salpetrigsäure als Nitrosylschwefelsäure (SO_2.OH)) und Salpetersäure vorhanden. Das specifische Gewicht der ablaufenäure soll höchstens $^1/_2{}^0$ Bé. schwächer sein als die dem Thurm zunde und keinesfalls weniger als 59° Bé. (= 1,69) betragen.

Man kann vom theoretischen Standpunkte aus die zahlreichen hier genden Untersuchungsmethoden eintheilen in: 1) solche, welche lie Salpetrigsäure, 2) solche, welche die Salpetrig- und Salpeter- zusammen, und 3) solche, welche diese beiden Verbindungen neben der zu bestimmen gestatten. Für den Betrieb kommen hauptsächdie unter 1) und 2) in Betracht. Alle diese Methoden sind einıd und kritisch von Lunge (Sodafabrikation I, 46 ff.) beschrieben; eschränken uns hier auf eine kurze Uebersicht und die genaue ıreibung der von Lunge (S. 713) und Mactear (S. 718) bewährt ıdenen Verfahren. Man berechnet das Resultat in der Regel auf riumnitrat, weil dieses der meist angewandte Rohstoff ist.

:. Bestimmung der Salpetrigsäure für sich allein.

ı) Mit Harnstoff [$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2H_2O + 4N$]. Das P. Hart angegebene, von Crowder modificirte Verfahren ist für die se unanwendbar.

ı) Die Oxydation mittelst Chlorkalk [$N_2O_3 + 4Cl + 3H_2O$ $HNO_3 + 4HCl$] besteht darin, dass man die Nitrose mit einer Chlorsung von bestimmtem Gehalt titrirt und das Ende des Vorganges daran nt, dass Indigsolution nicht mehr entfärbt wird. Das Verfahren ist für ichende Bestimmungen im Betriebe hinreichend genau, schnell auszu-

führen und daher vielfach in englischen Fabriken im Gebrauch. Für kl Mengen eignet es sich nicht und steht überhaupt dem Chamäleonverf (s. w. u.) nach.

c) Die Kaliumbichromatmethode gründet sich auf die Re $3\,N_2O_3 + 2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4 = 6\,HNO_3 + 2\,K_2SO_4 + 2\,Cr_2\,3\,SO_4 +$ Man titrirt die Nitrose zu der Chromatlösung und erkennt das Ende der tion am Uebergange der Farbe in Blaugrün. Das Verfahren ist in engl und deutschen Fabriken im Gebrauch, aber nicht sehr genau.

d) Die genaueste und zugleich bequemste Methode ist die Oxyd mittelst Chamäleon (S. 711): $5\,N_2O_3 = 4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 = 10$ $+ 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + H_2O$. Lunge hat eine Modification des urspr von Feldhaus vorgeschlagenen Verfahrens ausgearbeitet, welche den V der Ungenauigkeit beseitigt. Der Einwand, dass die Gegenwart anderer barer Körper (Schwefligsäure, Eisenoxydulsalze, Arsenigsäure u. s. w.) d nauigkeit dieser Methode beeinträchtige, kommt für den vorliegenden Fal in Betracht, da diese Verbindungen nur in äusserst geringer Menge Nitrose vorhanden sind.

2. Bestimmung von Salpetrig- und Salpetersäure zusammen

a) Das erste hier in Frage kommende Verfahren beruht darauf, dass liche in der Schwefelsäure enthaltenen Säuren des Stickstoffs durch Sc mit Quecksilber in Stickoxyd, welches gemessen wird, übergeführt v Der von Walter Crum herrührenden, von John Watts weiter ausgeb Methode hat Lunge durch sein Nitrometer eine handliche Form gegeben (

b) Eine ebenfalls genaue, aber dadurch umständlichere Methode, da die Salpetrigsäure in Salpetersäure überführen muss, besteht darin, die Sa säure durch eine Eisenoxydulsalzlösung (im Ueberschuss angewandt) zu ciren und dann die Menge des nicht oxydirten Oxyduls durch Chamä ermitteln. Auch diese von Pelouze herrührende, von Fresenius verb Methode hat Lunge zu einem die Genauigkeit wahrenden und die leich bequeme Ausführbarkeit ermöglichenden Verfahren ausgebildet (S. 719).

c) Ein drittes Verfahren, welches zu der in Rede stehenden Unters von F. Schulze (Harcourt, Sievert u. s. w.) in Vorschlag gebracht ist und auf der Reduction der Stickstoffsäuren durch nascirenden Wa in alkalischer Lösung zu Ammoniak, Austreiben des Ammoniaks und Au desselben in titrirter Säure beruht, ist neuerdings (Chem. News 41, 16, 67) von Mactear wieder aufgenommen und die Anwendbarkeit desselbe Beleganalysen dargethan. Lunge hat (Chem. News 41, 78) gegenüb Darlegungen Mactear's die Brauchbarkeit des Verfahrens in der b benen Form anerkannt.

3. Um Salpetersäure neben Salpetrigsäure zu bestimmen, benut die unter 2. erwähnte Eisenvitriolmethode neben der Chamäleon nach der von Lunge ausgebildeten, unten beschriebenen Verfahrungsw

Reinigung der Schwefelsäure. Cl. Winkler empfiel Prüfung des zur Reinigung der Schwefelsäure von Arse wandten Schwefelwasserstoffs (s. Anleitung zur Untersuchung d dustriegase, Freiberg 1880, S. 335).

Concentrationsapparate. Die erste Concentration (auf 6 — 1,71 spec. Gew.) wird mittelst Aräometer unmittelbar beaufsi ..e zweite (auf 66° Bé.) mittelbar, nämlich durch Prüfung der S destillirenden sogenannten „Trippelsäure". Diese mu t und für jede zu erreichende Säurestärke (sog. 66° Sä timmter Begriff mehr, da sowohl gewöhnliche 66°

t 93 bis 95 Proc. Monohydrat, wie höher concentrirte bis zu einem halte von 98 Proc. Monohydrat unter diesem Namen in den Handel hen) besonders festgestellt werden; sie ist ausserdem abhängig von m Gehalt der in den Apparat gelangenden Pfannensäure. Ausser der triebscontrole, welche auf der Ableitung des Gehaltes des Erzeugnisses s der Stärke des Destillates beruht, findet aber auch wohl überall auf lometrische Ermittelungen und acidimetrische Bestimmungen sich gründe Ueberwachung des Betriebes statt. (Siehe „Erzeugniss".)

Erzeugniss. *Handelssäuren.* Die Untersuchung dieser beränkt sich meist auf die Ermittelung des Schwefelsäuregehaltes, lche in der Regel aräometrisch, genauer acidimetrisch geschieht. sserdem wird zuweilen der Arsen-, Blei- und Eisengehalt bemmt und eine qualitative Prüfung auf Stickstoffsäuren vornommen.

Will man eine vollständige Analyse ausführen, so diene Folgendes r Anleitung: Die Schwefelsäure kann enthalten 1) von nicht flüchtigen ffen: Sulfate der Alkalimetalle[1]) (selten des Kaliums, häufiger des triums), des Calciums, des Aluminiums, des Eisens, des Bleies; tener Sulfate des Kupfers, Zinks oder anderer Metalle in nachweisbarer ge, ferner Selen, Thallium, Arsen. Man prüft auf diese Substanzen nach gewöhnlichen analytischen Methoden. Thallium wird mit Sicherheit nur ctroskopisch erkannt, Arsen am besten durch die Rein'sche Probe: rdünnen mit gleichen Maasstheilen Wasser und reiner Salzsäure und Einchen von blankem Kupferblech, welches sich nach gelindem Erwärmen mit em fest anhaftenden schiefergrauen Ueberzuge beschlägt. Wenn das Arsen Arsensäure vorhanden ist, tritt die Reaction erst nach längerem Erwärmen . Die Marsh'sche Reaction wird sowohl durch die Gegenwart von weflig- als von Salpetrigsäure, Salpetersäure u. s. w. gestört. Ein wenn h nicht vollständig genaues, aber verhältnissmässig schnell ausführbares fahren zur quantitativen Bestimmung des Arsens ist S. 720 beschrieben.

2) Von flüchtigen Stoffen: Salzsäure (in Folge eines Natriumchloridgehaltes Salpeters), Flusssäure, Schwefligsäure (erkannt durch Entfärbung er schwach gebläuten Jodstärkelösung oder sehr scharf durch Reduction Zink oder Aluminium zu Schwefelwasserstoff, den man mittelst Bleipapier r Nitroprussidnatrium nachweist). Sehr häufig vorhanden sind Sauerffverbindungen des Stickstoffs. Sie werden entweder durch Entbung eines Tropfens Indigsolution beim Erwärmen oder mittelst der Eisenction erkannt. (Selen giebt mit Eisenvitriol einen ähnlichen rothen Ring, r die Färbung verschwindet nicht allmälig, sondern verwandelt sich bei gerem Stehen in einen rothen Niederschlag.) Am schärfsten prüft man auf ren von Stickstoffsauerstoffverbindungen mittelst Diphenylamin[2]) (s. S. 720), ches in kleiner Menge eine diese Stoffe enthaltende, nicht concentrirte wefelsäure prachtvoll blau färbt; sowie mit Carbazol, welches schon mit ren von Salpetersäure u. s. w. eine intensiv grüne, bleibende Färbung giebt. sehr empfindliches Reagens auf Salpetrigsäure empfiehlt Griess Metamidobenzol, welches beim Zusammentreffen mit Salpetrigsäure in verdünnter ung unter Bildung von Triamidoazobenzol eine gelbe Färbung erzeugt.

---

[1]) Gintl (Chem. Ztg. 1879, S. 653) fand, dass im Handel eine mit Ammonlfat (bis 5 Proc.) verunreinigte Schwefelsäure vorkomme.

[2]) Zu beziehen von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

Zum Nachweis der gasförmigen Verunreinigungen schüttelt Waringten 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf Schwefligsäure mit Jodstärkepapier, auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein grosser Ueberschuss von Schwefeldioxyd könnte das durch das zweite Reagens gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie Schwefligsäure wirken können.

Zur quantitativen Bestimmung der Stickstoffsäuren bedient man sich (wie bei der „Nitrose") des Nitrometers. Wenn daneben noch merkliche Mengen von Schwefligsäure vorhanden sind (der Nachweis durch den Geruch ist hierfür ausreichend), so setzt man der Säure im Becher ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu. Die quantitativen Bestimmungen des Bleies und Eisens, welche häufiger vorzunehmen sind, sind S. 720 genauer beschrieben; ebenso wie die quantitative Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes auf acidimetrischem Wege (S. 721). Die Beeinträchtigung, welche das Ergebniss durch Verunreinigung der Säure mit anderen Stoffen erfährt, kommt für die Praxis nicht in Betracht (Kolb).

Zur aräometrischen Bestimmung bedient man sich meistens der Baumé'schen Spindel (S. 721). Die ursprüngliche Feststellung und Eintheilung der Scala [der Grad 0 wird in reinem Wasser, der Grad 10 in einer 10procentigen Natriumchloridlösung (= 1,07311 spec. Gew. nach Gerlach) bestimmt und die Scala des Instrumentes dann in diesem Sinne weiter getheilt (66° dann = 1,81706 spec. Gew.)] wurde nicht immer bei Anfertigung derselben zu Grunde gelegt, vielmehr ist der Grad 66 häufig dadurch festgestellt, dass man sie in gewöhnliches sogenanntes englisches Vitriolöl (von sehr schwankendem Gehalte) eintauchte. Dadurch ist eine sehr lästige Ungleichartigkeit der in verschiedenen Fabriken gebräuchlichen Baumé-Spindeln herbeigeführt (siehe Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, S. 25). Man ist daher bemüht gewesen, ein rationelles Aräometer, welches auf mathematischer Grundlage beruht, zur Geltung zu bringen. Durch die Vereinigung der deutschen Sodafabrikanten ist dasselbe als maassgebend anerkannt und deshalb in Lunge's Handbuch für Sodafabrikation allein berücksichtigt worden.

Folgende Ueberlegung dient diesem rationellen Baumé'schen Aräometer zur Grundlage.

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0^0, in einer zweiten Flüssigkeit D von dem Volumgewicht d nur bis n^0 untersinkt, so haben die beiden verdrängten ungleichen Flüssigkeitsvolumina dasselbe Gewicht, nämlich das Gewicht des Aräometers. Bezeichnet man mit G das Gewicht dieses letzteren (das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit angenommen), so ist das Gewicht des vom Aräometer verdrängten Wasservolums $= G$, das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D vom Volumgewicht $d = G d$, das Gewicht des durch n Scalentheile verdrängten Wassers $= n$, das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit $D = n d$. Um dieses letztere Gewicht unterscheiden sich nun gerade $G d$ und G von einander und es ist $G d - G = n d$, woraus $d = \frac{G}{G\,n}$ und $G = \frac{n d}{d - 1}$ folgt.

Schwefelsäure vom Volumgewicht 1,842, in welche das Baumé'sche ometer (bei 15°) bis 66° einsinkt, erhält man, indem diese Werthe in den tgenannten Ausdruck für d und n substituirt werden, für G die Zahl 144,3 man hat daher

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}.$$

Das sogenannte holländische Aräometer ist nach einer diesem drucke sehr nahe kommenden Formel construirt, so dass dessen Grade sehr wenig von dem rationellen abweichen, dagegen differiren mehrere Frankreich gebräuchliche Spindeln sehr bedeutend mit letzterem. So z. B. eine Säure von 50° (= 1,530 Volumgewicht nach Kolb) nach uquelin 66,54 Proc. H_2SO_4, nach d'Arcet 66,45 (beide in Südakreich im Gebrauch), nach Bineau 62,7, nach Kolb 62,5 Proc. In gland ist Twaddell's Aräometer allgemein im Gebrauche, bei lchem die Grade den beiden ersten Decimalen des Volumgewichtes, ltiplicirt mit 2, entsprechen (S. 724). In einzelnen Fabriken Deutschds haben in den letzten Jahren auch die sogenannten Densimeter n Fleischer[1]) Eingang gefunden. Bei diesen ist 1° = 2° nach addell (also beispielsweise 1,080 = 8° nach Fleischer und 16° ch Twaddell).

Auf Grund des vorstehend Gesagten ist S. 721 nur die neueste, t dem rationellen Aräometer übereinstimmende (abgesehen von dem erthe für 66°) Kolb'sche Tabelle mitgetheilt. Zum Vergleich sind selben zwei neue Spalten, welche die den Baumégraden entsprechenn Grade nach Twaddell und Fleischer enthalten, hinzugefügt. rner sind statt der beiden Spalten „Säure von 53°" die Werthe für Normalsäure von 50° (sogenannte Kammersäure — Taschenbuch für dafabrikation) eingesetzt.

Am Schlusse dieses Abschnittes, S. 724, ist ausserdem noch eine bersicht der den ganzen Graden der verschiedenen Aräometerscalen tsprechenden Volumgewichte mitgetheilt.

F. Kohlrausch hat schon (Poggendorff's Annalen, Ergänzungsband 675) darauf aufmerksam gemacht, dass entgegen der Annahme von Kolb d Bineau eine Säure mit 100 Proc. H_2SO_4 ein niedrigeres specifisches Gecht besitzt, als eine solche von 95 bis 99 Proc. Nachdem nun Lunge und ef auf Grund ihrer sorgfältigen Arbeiten (Chem. Ind. 1883, S. 37) eine ane Gehaltstabelle für die Schwefelsäuren mit einem Gehalte von mehr als Proc. Monohydrat aufgestellt und erwiesen haben, dass die Gehaltstabellen Bineau (Ann. Chim. Phys. [3] **24**, 337) und Kolb (Bull. Soc. ind. de lhouse 1872) unterhalb 90 Proc. Monohydratgehalt (bis zu welchem Punkte nahezu übereinstimmen) als der Wahrheit nahe genug kommend anzusehen, rüber hinaus aber nicht mehr als richtig anzuerkennen sind, ist bei der ten abgedruckten Kolb'schen Tabelle die letzte Zahlenreihe, welche für 66° ure (Volumgewicht 1,842) einen Gehalt von 100 Proc. H_2SO_4 angiebt (was ier falsch ist), weggelassen und dafür die neue von Lunge und Naef aufellte Tabelle für höchst concentrirte Säuren aufgenommen. Unterhalb

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **222**, 159. Zu beziehen von Primavesi (Magdeburg), ssler's Nachfolger (Bonn) u. A.

90 Proc. ist, wie Lunge nachweist, die Kolb'sche Tabelle für im Grossen cirte Handelssäuren unmittelbar anwendbar, wenn auch in Folge von Ver nigungen das Volumgewicht etwas höher sein wird, als das der Säure [1]). Für höher concentrirte Säuren wird der Unterschied grösser, die Volumgewichte sind bei Schwefelsäuren des Handels erheblich höh bei chemisch reiner Säure. Da dieselben aber bei Säuren aus verschieden briken zu ungleichmässig ausfallen, um die Aufstellung einer Tabelle zu ges so sind die von Lunge und Naef aufgestellten Werthe mit chemisch Säure ermittelt und zudem auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum re Daher ist 66° B. = 1,840 gesetzt, während für uncorrigirtes specifisch wicht 66° B. = 1,842, wie es im Uebrigen in den in diesem Abschnitt enth Tabellen durchgeführt wurde.

Bei den höchsten Concentrationsgraden entspricht eine unbede Differenz im Volumgewichte einer sehr bedeutenden im Gehalte die Genauigkeit des aräometrischen Bestimmungsverfahrens sehr trächtigt. Die Fabriken bedienen sich daher für die höchsten besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade weit aus ei gezogen und in Zehntel getheilt sind. Für Fälle, wo eine gena stimmung erforderlich ist, muss zur acidimetrischen Bestimmung ge werden. Beim Abwiegen der Säure bedient man sich vortheilh unten S. 732 unter „Rauchender Schwefelsäure" abgebildeten Win schen Hahnröhre.

Bei allen aräometrischen Bestimmungen ist die Berücksich der Temperatur von grösster Wichtigkeit, man muss daher messende Säure auf die Normaltemperatur von 15° C. zu bringen oder den bei einer anderen Temperatur abgelesenen Werth auf N temperatur reduciren. Lunge hat im Taschenbuch für Sodafabri S. 102 ff., ausführliche, auf neue Beobachtungen begründete Tab dafür veröffentlicht, von deren Wiedergabe Abstand genommen muss. Für die Praxis wird es genügen, die unten am Fusse der G tabelle aufgeführten (aus den erwähnten Reductionstabellen ausgez Mittelwerthe in Rechnung zu stellen. Die von Bineau für die Cor aufgestellte Formel ist nach diesen neuen Tabellen namentlich schwächeren Säuren nicht richtig.

Kiesabbrände und metallurgische Röstproduct Schwefelbestimmung, welcher dieselben zur Beurtheilung des Röstbe terworfen werden, wird wie bei den Roherzen ausgeführt. Hi h der Untersuchung auf die übrigen Bestandtheile muss a tallurgischen Theil dieses Buches verwiesen werden.

---

[1]) Kolb hat die Einwirkung des Schwefeldioxyds, von Stickstof ungen und des schwefelsauren Bleies in den Kreis seiner Untersuchun zogen. Siehe darüber Lunge, Sodaindustrie 1, 27 ff.

[2]) Diese Tabellen sind auch für alle übrigen Säuren und Laugen er Sie geben für Temperaturen von 0 bis 100° C. und zwar von 5 zu 5° d erung im specifischen Gewicht und in Baumégraden für alle bei differirende Zahlen des specifischen Gewichtes an.

Rohstoffe. *[1]) **I. Probenahme.** 1) Feinkörnige oder gepul-
rte Stoffe. Man entnimmt von jedem auf die Wage gebrachten
bel, Karren u. dergl. eine ungefähr gleich grosse Probe von ca. $^1/_2$ kg;
Eisenbahnwaggons, welche direct in das Magazin gestürzt werden,
mt man drei Proben, nämlich von den beiden Enden und der Mitte
Wagens. Sämmtliche Einzelproben werden zunächst in ein Fass
eben und bedeckt gehalten, um Verdunstungen von Feuchtigkeit zu
hindern. Nach Beendigung der Abnahme stürzt man den Inhalt des
es auf einer ebenen, reinen und harten Fläche aus, breitet das Gut
ch aus, schaufelt dasselbe zu einem kleinen Haufen zusammen, indem
n ganz regelmässig rings herum geht, breitet diesen Haufen von Neuem
h aus und entnimmt eine Probe von etwa einem Viertel der Masse,
em man mit einer Schaufel zwei sich rechtwinkelig kreuzende Streifen
d einen Theil aus der Mitte der vier übrig bleibenden Quadranten heraus-
t. Mit dieser kleineren Probe verfährt man ebenso wie mit der grösseren,
dass man jetzt auf nicht mehr als ca. 2 kg Masse kommt. Diese wird
hmals gut durchgemischt, worauf man daraus vier (oder eine beliebige
dere Zahl) 100 g fassende Pulvergläser füllt, indem man dieselben auf
em Papiere dicht neben einander aufstellt und von jeder Handvoll etwas
jedes der Gläser fallen lässt. Wenn diese gefüllt sind, werden sie sofort
t gut schliessenden Korken verschlossen, die man dicht über dem
e der Flasche abschneidet und nöthigenfalls mit dem Siegel des
fers und Verkäufers resp. ihrer Vertreter oder mit dem einer dritten
tei versieht. Die Operation des Durchmischens etc. und Füllens der
chen muss so schnell als möglich vorgenommen werden, um die Ver-
stung oder das Anziehen erheblicher Mengen von Feuchtigkeit zu
dern.

Der Inhalt dieser Gläser wird gepulvert, bis er vollständig durch
Sieb von 1 mm Maschenöffnung durchgeht, worauf nach genauestem
chmischen ein kleineres Muster gezogen und auf den für die Analyse
higen Feinheitsgrad durch Pulvern im Stahlmörser oder Achatmörser
i weicheren Substanzen in einem Mörser von hartem Porcellan) ge-
cht wird. Die Feuchtigkeit wird mit einem unzerriebenen Theile des
sters bestimmt.

2) Grobstückige Erze u. dergl., welche Zerkleinerung
fordern. Je gröber das Material ist, desto grössere Proben sind zu
nehmen; bei faustgrossen und nicht gar zu verschiedenen Stücken
ügt es, von jedem Wiegekübel etc. mittelst einer Schaufel eine Probe
n ca. 5 kg zu nehmen. Bei gröberem oder bei sehr ungleichmässigem
n ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit einen ganzen Wiegekübel
B. jeden zehnten oder zwanzigsten) auf einen besonderen Raum zu

---

[1]) * Die mit diesem Zeichen versehenen Methoden sind dem Taschenbuche
r Sodafabrikation etc. entnommen und mithin von den deutschen Fabri-
nten als Normen für Handelsanalysen vereinbart.

ıgewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 15° C.

(**Macagno**, Chem. News **43**, 192.)

	Procent S	Spec. Gew.	Gr. Bé.	Procent S	Spec. Gew.	Gr. Bé.	Procent S	Spec. Gew.	Gr. Bé.	Procent S
,7	0,0	1,302	33,4	7,5	1,333	36,1	15,0	1,364	38,5	23,0
,8	0,2	1,303	33,5	7,8	1,334	36,1	15,2	1,365	38,6	23,2
,9	0,4	1,304	33,6	8,0	1,335	36,2	15,4	1,366	38,7	23,6
,0	0,6	1,305	33,7	8,2	1,336	36,3	15,6	1,367	38,8	24,0
1	0,9	1,306	33,8	8,5	1,337	36,4	15,9	1,368	38,8	24,3
2	1,2	1,307	33,9	8,7	1,338	36,4	16,1	1,369	38,9	24,8
3	1,4	1,308	34,0	8,9	1,339	36,5	16,4	1,370	39,0	25,1
4	1,6	1,309	34,1	9,2	1,340	36,6	16,6	1,371	39,1	25,6
5	1,9	1,310	34,2	9,4	1,341	36,7	16,9	1,372	39,1	26,0
5	2,1	1,311	34,2	9,7	1,342	36,8	17,1	1,373	39,2	26,5
6	2,4	1,312	34,3	9,9	1,343	36,8	17,4	1,374	39,3	26,9
7	2,6	1,313	34,4	10,2	1,344	36,9	17,6	1,375	39,4	27,4
8	2,9	1,314	34,5	10,4	1,345	37,0	17,9	1,376	39,4	28,1
9	3,1	1,315	34,6	10,6	1,346	37,1	18,1	1,377	39,5	28,5
0	3,4	1,316	34,7	10,9	1,347	37,2	18,4	1,378	39,6	29,0
1	3,6	1,317	34,7	11,1	1,348	37,2	18,6	1,379	39,7	29,7
2	3,9	1,318	34,8	11,3	1,349	37,3	18,9	1,380	39,8	30,2
3	4,1	1,319	34,9	11,6	1,350	37,4	19,0	1,381	39,8	30,8
3	4,4	1,320	35,0	11,8	1,351	37,5	19,3	1,382	39,9	31,4
,4	4,6	1,321	35,1	12.1	1,352	37,6	19,6	1,383	40,0	31,9
,5	4,8	1,322	35,2	12,3	1,353	37,7	19,9	1,384	40.1	32,6
,6	5,0	1,323	35,2	12,6	1,354	37,7	20,1	1,385	40,1	33,2
,7	5,3	1,324	35,3	12,8	1,355	37,8	20,4	1,386	40,2	33,8
,7	5,6	1,325	35,4	13,1	1,356	37,9	20,6	1,387	40,3	34,5
,8	5,8	1,326	35,5	13,3	1,357	38,0	21,0	1,388	40,3	35,2
,9	6,0	1,327	35,6	13,5	1,358	38,1	21,2	1,389	40,4	36,1
,0	6,3	1,328	35,7	13,8	1,359	38,1	21,5	1,390	40,5	36,7
,1	6,5	1,329	35,7	14,0	1,360	38,2	21,8	1,391	40,6	37,2
,2	6,7	1,330	35,8	14,2	1,361	38,3	22,1	(gesättigt)		
,3	7,0	1,331	35,9	14,5	1,362	38,3	22,3			
,4	7,2	1,332	36,0	14,7	1,363	38,4	22,7			

t höchst selten ein. Im Aufschliessungsrückstande können neben ›elsäure und Silicaten etwas Blei-, Baryum- und Calciumsulfat vorden sein. Der Schwefelgehalt dieser Verbindungen hat für die rikanten keinen Werth; er wird daher nicht mitbestimmt. Bleisulfat in concentrirten Säuren ziemlich löslich und kann daher theilweise ̣Lösung gegangen sein, wird aber durch die spätere Behandlung stentheils abgeschieden. Aus der Lösung muss man, weil bekanntdie Bestimmung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid bei Gegen; von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate rt, zunächst die Gesammtmenge der vorhandenen Salpetersäure entɘn.

Man dampft im Wasserbade zur Trockne und wiederholt dies nach ǂts von 5 ccm Salzsäure (dabei wird zugleich die etwa gelöste Kieselɐ unlöslich gemacht). Uebergiesst man darauf die eingetrocknete ›e mit 1 ccm starker Salzsäure, so sollen auch nach schwachem Er›ɐen keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach Stickstoffsauerstoffindungen entstehen. Tritt dieses wider Erwarten doch ein, so wird Eintrocknung auf dem Wasserbade wiederholt. Ist keine Salpetere mehr vorhanden, so verdünnt man mit heissem Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird in mässiger Wärme mit geringem Ueberschusse Ammoniak versetzt, das gefällte Eisenoxydhydrat abfiltrirt und ausschen. Man kann dies in kurzer Zeit (1/2 bis 1 Stunde) beendigen, ı man folgende Vorsichtsmaassregeln anwendet: 1) Heisses Filtriren Auswaschen auf dem Filter mit heissem Wasser, unter Vermeidung Canälen im Niederschlage, in der Weise, dass der ganze Nieder.g jedesmal mittelst der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird a Decantiren würden zu viel Waschwässer entstehen); 2) Anwendung ı hinreichend dichten, aber schnell filtrirenden Papiers [1]); 3) Anwen; von genau richtig construirten Trichtern, deren Rohr von der sigkeit gefüllt wird [2]). Auch kann man eine Filterpumpe anwenden. wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Baryumrid auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. Filtrat und chwasser sind, wenn sie zusammen 200 ccm übersteigen, durch ampfen zu concentriren.

Nunmehr säuert man mit reiner Salzsäure an, erhitzt zum Kochen versetzt die siedende klare Lösung mit einer zum Kochen erhitzten ıng von Baryumchlorid, und zwar am besten, um einen zu grossen ›rschuss zu vermeiden, mit 20 ccm einer 10 procentigen Lösung, he jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene Schwefelsäure ällen. Wird in der beschriebenen Weise verfahren, so setzt sich das ·umsulfat immer in kurzer Zeit vollständig und klar ab; es gehen

[1]) Schwedisches Filtrirpapier filtrirt zu langsam; weit besser ist dänisches Friedr. Rieckmann in Hannover.

[2]) Z. B. die nach Kraut's Angabe gearbeiteten von A. Oppermann, ›nbüchen bei Delligsen, Braunschweig.

c) Wildenstein's Verfahren (modificirt vom Ref.). Man sc
Kiesprobe, 0,5 bis 1 g, in einem eisernen Schälchen mit Sod
lpeter (nach der Methode von Fresenius) in einer rothglüh
einen Muffel, löst die Schmelze in Wasser, füllt die angesäuerte L
eine kleine Luftpumpenglocke von etwa 1 Liter Inhalt, welc
terglockenrohr enthält (Fig. 160), und titrirt dann mit $^5/_8$-N



Fig. 160.

Baryumchloridlösung. Bei Anwendung von 1 g entspricht 1 ccm der Baryumchloridlösung 0,1 Schwefel. Wenige Tropfen (0,1 bis 0,2 ccm) geb der aus dem Filterglockenrohr in ein Reagensgl gezogenen Probe schon eine deutliche Reaction [1]

Bei Ueberschreitung der Grenze werden ei entsprechend mehr Cubikcentimeter einer äquiva Schwefelsäurelösung zugegeben, worauf man von mit Baryumchlorid weiter titrirt und die später setzte Menge Schwefelsäure in Abzug bringt.

* d) Das Zulkowsky'sche Verfahren, w oben zur Bestimmung des Schwefels im Gasse beschrieben ist (S. 688), lässt sich auch zur P Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anw muss man den platinirten Asbest weglassen und ein nur es, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsr wendung bringen.

3) *Arsen.* a) [2]) Einige Gramm des fein gepulverten Pyrits einer geräumigen Platinschale mit dem Ueberschuss einer Mischu Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumchlorat geschmolzen melze wird mit heissem Wasser ausgezogen und die nahezu e sigkeit in ein überschüssige Salzsäure enthaltendes hohes Bec irt. Unter Erwärmen auf 70° leitet man Schwefelwasserst rauf man den Niederschlag 12 Stunden absitzen lässt. Dur ben von Kohlendioxyd in die kalte Flüssigkeit entfernt ma issigen Schwefelwasserstoff [3]). Ist nur noch schwacher Geruc m Gase bemerkbar, so wird der Niederschlag auf einem gewo gesammelt und mit heissem Wasser (anfänglich unter Tropfen Salzsäure) ausgewaschen, bis beim Verduns Wassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann

---

[1] ... ist besonders bei Anwendung eines Spiegels als Unter ... nen.

[2] ... nn, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1, 126.

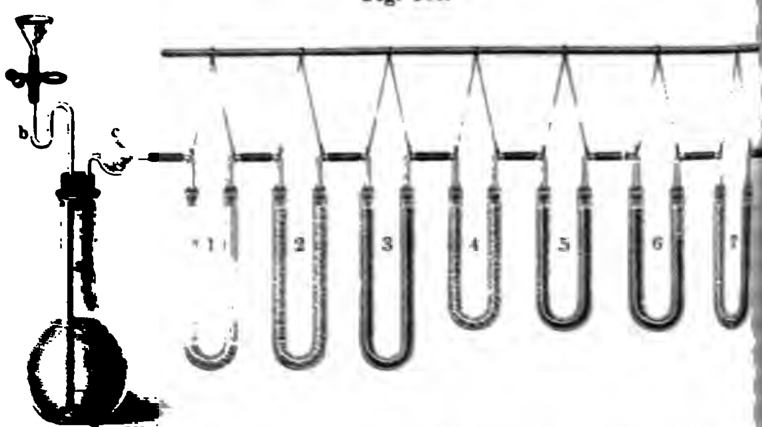
[3] ... sen ist in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nicht ... ngwierige vorherige Trocknen eines Filters bis zur ... ben, schneidet man sich zwei Filter aus demselb ... en auf das gleiche Gewicht. Dann filtrirt man den ... auf eines der Filter und trocknet beide in bekannt

man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heissem Wasser ausgewaschen und wie oben getrocknet. Die Differenz beider Wägungen giebt den Gehalt an Schwefelarsen bezw. Arsen (genügend genau) an.

b) Clark mengt 3 g fein gepulverten Kies mit der vierfachen Menge einer Mischung von Magnesia und Natriumhydrat und erhitzt im offenen Tiegel 10 Minuten lang mässig. Die etwas gesinterte Masse löst sich leicht in kochendem Wasser. Das durch etwas Eisen grünlich gefärbte Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, wodurch meistens das gesammte Arsen niedergeschlagen wird; zur Sicherung der vollständigen Fällung sättigt man jedoch besser mit Schwefelwasserstoff. Der auf ein Filter gebrachte und ausgewaschene Niederschlag wird mit Ammoniak gelöst und die Lösung im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia bestimmt [1].

4) *Carbonate der alkalischen Erden* [2]. * **Bestimmung durch Austreibung des Kohlendioxyds mittelst Säuren und Auffangen in Natronkalk.** Der zu diesem Zwecke dienende Apparat (Fig. 161)

Fig. 161.



besteht aus folgenden Theilen: Der Entwickelungskolben *a* von etwa 200 ccm Inhalt besitzt in seinem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen

[1] Bezüglich eines zweiten von Clark angegebenen Verfahrens, welches auf Destillation des Arsens beruht, sei auf die Quellen verwiesen. (Soc. Chem. ... 352 bis 355; Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, 2, 41.)

[2] ...nius, Quant. Anal. 1, 449. — Lunge's Taschenbuch, S. 93.

:hwanenhalsrohr b, welches bis auf den Boden von a reicht und ı durch ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn entweder mit einem n Trichter oder (für das Aussaugen am Schlusse) mit einer Natron-J-Röhre verbunden ist. Die zweite Bohrung enthält das unten abgeschnittene, aussen zu einer Kugel erweiterte Gasrohr c. Letzteres ·bunden mit einer Anzahl von U-Röhren, welche ein- für allemal mengestellt und durch Drahtschlingen an einem Träger befestigt o dass man sie jederzeit in Gebrauch nehmen kann. Die Röhre 1 hoch, 16 mm weit) enthält nur in der unteren Biegung etwas aus nicht alkalisches) Chlorcalcium; 2 (ebenso gross) ist gefüllt ılorcalcium; 3 (ebenso gross) mit Bimssteinstückchen, welche mit trirter Kupfervitriollösung gekocht, getrocknet und bis zur Entung des Kupfervitriols erhitzt worden sind, zur Absorption von ıd HCl. Die Röhren 4 bis 7 sind 11 cm hoch und 12 mm weit; ilt Chlorcalcium; 5 und 6 enthalten etwa 20 g grobkörnigen Natronis auf das obere Drittel des zweiten Schenkels, welches mit grobəm Chlorcalcium gefüllt ist; 7 enthält im ersten Schenkel Chlorı, im zweiten Natronkalk. Die Röhren 1 bis 4 dienen zur Bedes Gases von Wasserdampf und HCl, 5 und 6 zur Absorption $)_2$, wobei das Chlorcalcium das Wegführen von Wasserdampf aus atronkalk hindern soll, 7 dient zum Schutz gegen von aussen genden Wasserdampf und Kohlendioxyd. Nur 5 und 6 werden nd nach dem Versuche) gewogen; die Füllung von 1 und ıs auch von 5 muss nach jedem Versuche, die von 6 nur nach r Zeit erneuert werden. Der Apparat wird in der üblichen Weise lichten Schluss geprüft und dient zu allen vorkommenden gewichtsschen Bestimmungen des Kohlendioxyds.

ır Ausführung des Versuches giebt man die abgewogene Substanz ca 50 ccm Wasser in den Kolben a, lässt durch b allmälig eine nde Menge verdünnter Salzsäure zufliessen, nimmt dann den r weg, verbindet b mit dem Natronkalk-Schutzrohre und saugt leren Ende (bei dem U-Rohre Nr. 7) mittelst eines Aspirators ıer Wasserluftpumpe einen mässigen, kohlendioxydfreien Luftstrom den Kolben, dessen Inhalt man gleichzeitig gelinde (nicht zum [1]) erhitzt. An der fortschreitenden Erwärmung des Natronkalk-5 kann man den Fortgang der Absorption wahrnehmen. Wenn e erkaltet ist, leitet man noch 10 Minuten einen Luftstrom hinaus der Gewichtszunahme der Röhren 5 und 6 ist der Gehalt an lioxyd zu berechnen.

ətrieb. I. Röstgase. 1) *Gehalt an Schwefeldioxyd.* sche Methode. * Das Verfahren beruht darauf, dass Jod durch

[1] ie Erhitzung des Kolbens a soll nie so stark sein, dass das in der befindliche Chlorcalcium zerfliesst.

1 Liter Inhalt [1]), mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen. h die eine Bohrung geht das Glasrohr *a*, das vermittelst des schukschlauches *b* zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In d eine passende Stelle des an den Ofen angeschlossenen Glasrohres ämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf *c* genau Die zweite, etwas weitere Durchbohrung ist mit dem kleinen f *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, es mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 Liter haltenden he *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem is zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukıch *h* fortsetzt, der unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ınd, einmal gefüllt, als Heber dient. Der Cylinder *C* ist am msten ein 250 ccm-Messcylinder.

Soll der Apparat benutzt werden, so setzt man den Pfropfen *c* in orhin erwähnte Loch des Rohres, durch welches das auf seinen feldioxydgehalt zu untersuchende Gas hindurchströmt.

A wird alsdann durch den Pfropf bis etwa zur Hälfte mit Wasser arauf mit etwas Stärkelösung beschickt; *B* füllt man mit Wasser n. Darauf wird von der nach Mohr's Vorschrift bereiteten Jod-, die in 1 Liter 12,7 g in Jodkalium gelöstes Jod enthält, dem r in *A* so lange zugesetzt, bis sich das Wasser (in Folge des gehaltes) intensiv blau färbt [2]). Nachdem man alle Oeffnungen, den Quetschhahn am Kautschukrohr *b*, gut verschlossen hat, dass Luft durch denselben nach *A* eindringen kann, öffnet man zur ng darauf, ob der Apparat dicht ist, den Hahn *i*; es darf nur kurze ıng Wasser ausfliessen. Jetzt schliesst man den Hahn *i*, öffnet *b* arauf *i* so weit, dass das Wasser langsam ausfliesst, und das Gasge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *a* t und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald die Entıg eintritt, verschliesst man den Hahn *i*. Durch diese vorläufige tion erreicht man eine Füllung der Zuleitungsröhren (*b* und *a*) mit u untersuchenden Gase. Man giesst nun durch *d* ein gemessenes ıen (*n* ccm) Jodlösung in das Gefäss *A*, wodurch selbstverständlich r eine blaue Färbung eintritt, setzt *d* wieder ein, öffnet vorsichtig *i* ässt so viel Wasser ausfliessen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *a*, aselbst beim Oeffnen von *b* wieder zum Niveau der äusseren gen war, bis ans Ende der Röhre herabgedrückt wird, um zunächst n *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei

---

[1] Cl. Winkler empfiehlt an Stelle dieser Flasche einen kleinen Absorptionser zu verwenden, da in einem solchen der Verlauf der Reaction schärfer obachten sei. Im Taschenbuch für Sodafabrikation etc. giebt auch Lunge erwendung einer nur 200 ccm fassenden weithalsigen Flasche an.

[2] Cl. Winkler empfiehlt den Zusatz von etwas Ammoncarbonat oder natriumcarbonat, wodurch gleichzeitig der Möglichkeit vorgebeugt wird, Schwefeldioxyd unabsorbirt entweicht.

dem man nachher beobachtet; dann schliesst man schnell *i*, giess bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Messgefäss C Hierauf öffnet man mit der rechten Hand *i*, in Folge dessen d durch *A* hindurchgezogen wird und schwenkt mit der linken s *a* um, bis die hindurchstreichenden Blasen die Entfärbung bewirkt

Dann wird Hahn *i* (den man in der rechten Hand behält) gesc und das Volumen des ausgelaufenen Wassers an dem Messcylin gelesen (*m* ccm). Will man einen ferneren neuen Versuch mach kann man ohne weitere Aenderung eine neue Menge der Jodlösu füllen und sogleich wieder beginnen. Nach einiger Zeit ist der an Jodwasserstoffsäure in *A* so gross geworden, dass diese sich fr zersetzt und Jod frei wird, dann muss man mit frischem Wasse etwas Stärke zugesetzt ist, füllen. Die *n* Cubikcentimeter Jo zeigen durch ihre Entfärbung $n \times 0{,}0032$ g Schwefeldioxyd an. haben bei 760 mm Druck und 0° Temperatur ein Volumen von Cubikcentimeter. Da das ausgelaufene Wasser, also auch das d gesaugte Gas, *m* Cubikcentimeter beträgt, so war das Volumen des gesaugten Gasgemenges vor der Absorption des darin enthaltenen Sc dioxyds $m + 1{,}114\,n$ Cubikcentimeter und der Gehalt dieses Gasge an Schwefeldioxyd ohne Correction von Barometer- und Therm stand (die in den allermeisten Fällen nicht erforderlich ist): $\frac{100.1}{m+1}$ oder $\frac{111{,}4\,.\,n}{m + 1{,}114\,.\,n}$ Volumprocente.

Wenn man ein- für allemal von einer $^1/_{10}$-Normaljo (= 12,7 g pro Liter) je 10 ccm in die Flasche *A* gegeben hat immer = 10 ist), so wird diese Menge nach der eben entwi Formel = 11,14 ccm Schwefeldioxyd bei 0° und 760 mm ents und man braucht nur diese Zahl mit 100 zu multipliciren und du Zahl der in dem Messcylinder *C* angesammelten Cubikcentimeter (*m*) + 11,14 (oder abgerundet 11) zu dividiren, um den Procei des Gases an Schwefeldioxyd zu finden. Folgende Tabelle ersp Rechnung. Bei Anwendung von 10 ccm einer $^1/_{10}$-Normaljo (= 0,127 J = 0,032 SO_2) wird angegezeigt durch die folgende Cubikcentimeter Wasser im Messcylinder:

Ausgeflossenes Wasser Cubikcentimeter	Gehalt des Gases an Volumproc. SO_2
82	12
86	11,5
90	11
95	10,5
100	10
106	9,5
113	9
120	8,5

Ausgeflossenes Wasser Cubikcentimeter	Gehalt des Gases an Volumproc. SO_2
128	8
138	7,5
148	7
160	6,5
175	6
192	5,5
212	5

ıddition der 11ccm ist beim Gebrauch der Tabelle nicht mehr errlich.

Ref. wendet (zur Erleichterung für den beaufsichtigenden Gehülfen lamit zum Ausschluss von Fehlerquellen) eine Jodlösung von 11,4 g im Liter an ($11{,}14 : 12{,}7 = 10{,}0 : x$; $x = 11{,}4$), wonach mit der hl Cubikcentimeter Wasser (bei Anwendung von 10 ccm Jodlösung)) ccm (für absorbirtes SO_2) in 1000 zu theilen ist, um die Raumnte SO_2 zu finden. Durch diese einfache Rechnung wird die Tabelle lüssig.

as Reich'sche Verfahren hat zur Voraussetzung, dass das zu ıde Gas nicht vorwaltend Stickstoffsäuren enthalte; es lässt sich daher zur Untersuchung der Austrittsgase aus dem Kammersystem verwenden, die durch das Schwefeldioxyd gebildete Jodwasserstoffsäure stets wieder rt und Jod bezw. Jodstärke zurückgebildet werden würde. Ein im ich zum Gehalt an SO_2 verhältnissmässig kleiner Gehalt des Gases an toffsäuren nimmt der Methode jedoch die Brauchbarkeit nicht; man darf das zu untersuchende Gas einem Punkte entnehmen, wo es schon mit ergasen gemischt ist.

n gewöhnlichen Betriebe sind vor Eintritt der Gase in die Bleikammern)0 Theile Schwefeldioxyd nur 1,85 Salpetersäure oder deren Aequivalent lpetrigsäure oder Untersalpetersäure vorhanden. Bekanntlich wirkt in so nnten wässerigen Lösungen, wie sie bei der Reich'schen Probe in Bekommen, Salpetersäure fast gar nicht oxydirend auf Schwefeldioxyd ein, schon Salpetrig- und Untersalpetersäure. Wenn aber auch nur Unterersäure entstände, so könnte dadurch höchstens ihr Aequivalent an feldioxyd oxydirt werden.

$NO_2 + H_2O + SO_2 = H_2SO_4 + NO$; 46 NO_2 oxydiren also 64 SO_2, ,35 NO_2 (das Aequivalent von 1,85 NHO_3) nur 1,88 SO_2]; im schlimmsten r Praxis aber nie vorkommenden) Falle können demnach von je 100 Theilen feldioxyd 1,88 Theile durch die mitgerissenen Stickstoffsäuren statt durch xydirt werden. Selbst dieser, nur unter den ungünstigsten Verhältnissen he, Fehler würde z. B. bei 10 Volumprocenten nur 0,188 zu wenig ergeben. ılpetrigsäure würde der Fehler nur die Hälfte betragen.

?) *Gehalt an Schwefelsäure.* Man titrirt die von der Schwefeldbestimmung herrührende Jodlösung mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge. von letzterer mehr gebraucht wird, als den aus dem Schwefeldioxyd er äquivalenten Jodmenge gebildeten Säuren entspricht, zeigt die n Röstgasen enthaltene Schwefelsäure an. Wurden z. B. 10 ccm odlösung entfärbt, so müssen 20 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge gebraucht

werden, wenn Schwefelsäure fehlte. Der Ueberschuss ergiebt Gehalt an SO_3.

II. Kammersäure. *Gehalt der Boden- und Tropfsäure Salpetergasen.* Lunge verfährt folgendermaassen: Von acht in ei Gestell befindlichen Reagenscylindern von 13 cm Höhe sind dem An maasse nach oder bis zu einer eingeritzten Marke je ein Cylinder der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in re mässiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt. Zugl wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt unter die einzelnen Gläser an den Fuss des Gestells geschrieben. Proben werden dann in der Weise geprüft, dass man auf jedes ein Glas vorsichtig etwa 1 cm hoch eine concentrirte Lösung von F sulfat giesst (dieselbe braucht nicht eisenoxydfrei zu sein). Durch bl Anblicken der dabei entstehenden Farbenringe in ihrer Aufeinander von Kammer zu Kammer, sowohl für die Kammer- als für die Tropfs und in Verbindung mit der untergeschriebenen Grädigkeit und mit Farbe der Kammergase selbst, wird man schon ein ganz deutliches des Kammerprocesses erhalten. Wenn noch die Bestimmung des Schw dioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase hinzukon so ist das Bild vollständig.

Enthält die Kammersäure Selen, so ist dies Verfahren nach Lun neuen Untersuchungen (Ber. d. chem. Gesellsch. **20** [1887], 2031) anwendbar, da bei Selengehalt zunächst dieselbe Erscheinung wie Anwesenheit von Stickstoffsäuren eintritt. Auch Diphenylamin giebt selenhaltiger Schwefelsäure dieselbe kornblumenblaue Färbung wie einem Gehalt von Stickstoffsäuren. (Wenn die Säure ziemlich concen ist, erst nach Aufschichtung von etwas Wasser.) Dagegen wirkt Selengehalt nicht auf eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Bru welches daher bei Anwesenheit von Selen verwendet werden muss.

Ob die zu prüfende Säure selenhaltig ist, weist man durch Eisenvitriolreaction nach. Ein durch Selen bewirkter Ring verschwi beim Erwärmen nicht, sondern wird dadurch, oder auch schon bei gerem Stehen, dunkler und bald ist die Flüssigkeit mit rothem reduci Selen erfüllt. (Unterschied von Stickstoffsäuren.)

Die Selenreaction fällt besonders schön aus, wenn man Eisenchl statt Ferrosulfat anwendet, wobei das in der grünen Lösung fein eilte rothe Selen die Täuschung einer Fluorescenz hervorbringt.

III. Kammergase einschliesslich Endgase. 1) *Gehalt se an Sauerstoff.* a) Bestimmung mittelst Kaliumpyroga Apparat, Fig. 163, welchen der Ref. zu diesem Zwecke const [1]), besteht aus drei Haupttheilen: 1) einer Pipette (a), welche

[1]) Zu beziehen von Geissler, Bonn.

ıaugen und Abmessen des zu analysirenden Gases dient, 2) einem zu r graduirten Röhre erweiterten Gefässe (*b* und *g*), in welchem der erstoff durch Kaliumpyrogallat absorbirt wird, und 3) einer Röhre mit einer dazugehörigen, mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllten che (*d*), welche als Druckregulator für ein in *b* eingeschlossenes dienen. Die Pipette fasst zwischen den Theilpunkten 0 und 50 bis cm. An ihrem unteren Ende ist ein Kautschukschlauch befestigt, bis auf den Boden des darüber gezogenen Kautschukbeutels hinab- ıt. Dieser ist mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Durch ımmendrücken desselben kann man die Pipette mit Wasser füllen und durch Nachlassen des Druckes dieselbe wieder entleeren.

Fig. 163.



Der Quetschahn *q* verschliesst das in den Beutel hinabreichende Kautschukröhrchen. Durch den Dreiweghahn *α* und die oberhalb desselben angebrachte Messingklemme am oberen Ende der Pipette *a* kann man das Innere der letzteren mit dem Kautschukrohr *β* und beide mit der äusseren Luft sowohl wie mit dem Raume, dem man das zu analysirende Gas entnehmen will, in Verbindung setzen. Die Röhre *g* ist von unten nach oben in $^1/_{10}$ ccm getheilt, und zwar so, dass die Marke 100 (= 50 ccm) unmittelbar am Hahne *γ* liegt. Diese Einung gestattet, die absorbirten Cubikcentimeter Sauerstoff direct als ımprocente abzulesen. Am Gefäss *b* ist ein Tubus zur Aufnahme der e *β* und ein zweiter für das T-förmige Rohr *e* angebracht. Die ırptionsflüssigkeit darf in der Flasche *d*, wenn *b* und *g* gefüllt sind, r vollständig abgelaufen ist, nicht höher stehen, als der Ansatzpunkt T-Rohres liegt. Um dieses zu ermöglichen, ist die Flasche etwa 3 cm in das Holzgestell eingelassen.

Beim Gebrauche des Apparates füllt man *g* (und *b*) bis über Hahn *γ* hinaus und *c* bis zum Rande mit einer Lösung von 25 g ımhydroxyd und 10 g Pyrogallussäure auf 400 ccm Wasser, was da- erreicht wird, dass man die Flasche *d* mit dieser Lösung auf das

an der Rückseite des Gestells angesetzte Brettchen stellt. (Diese Füllung genügt für eine grosse Anzahl von Analysen.) Nachdem man das Röhrchen *β* durch geeignete Stellung des Hahnes *α* auch noch bis dicht an letzteren gefüllt hat, darf *d* nur noch wenig Flüssigkeit enthalten. Man schliesst nun die Hähne *γ* und *α* und setzt die Flasche *d* herab; dadurch entleeren sich die Röhren *c* und *e* bis zum Ansatzpunkte. Unterdessen verbindet man *a*, welches mit Wasser gefüllt ist, mit dem Rohre *m* und dadurch mit dem Raume, aus welchem man das zu analysirende Gas auffangen will. Nach dem Lüften des Quetschhahnes *q* füllt sich die Röhre *a*, indem das Sperrwasser in den Kautschukbeutel zurücktritt, mit dem Gase an. Durch wiederholtes Aufdrücken unter jedesmaligem Abschluss von *m* und Ablassen des Wassers entfernt man die atmosphärische Luft aus dem Zuleitungsrohre. Schliesslich wird das Wasser in *a* bis unter die in der Zeichnung sichtbare Kugel abgelassen und dann durch Umstellung des Dreiweghahnes *α* auch das Röhrchen *β* mit dem Gasraume in Verbindung gebracht, worauf sich dasselbe selbstthätig bis zur Spitze in der Flasche *b* mit dem Gase anfüllt. Dabei ist die Pipette *c* durch den Hahn *α* geschlossen. Man drückt nun durch Zusammenpressen des Kautschukbeutels die Flüssigkeit genau bis zur Marke 50 in die Höhe, wodurch das Gas in *a* verdichtet wird. Sobald das Röhrchen *β* vollständig abgelaufen ist, verbindet man zur Ausgleichung des inneren und äusseren Luftdruckes *a* vermittelst *α* mit der äusseren Luft (*m* ist durch die Klemme selbstthätig verschlossen.) Nachdem schliesslich die Verbindung zwischen *a* und *β* hergestellt ist, drückt man das in *a* enthaltene Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in die graduirte Röhre *g*, wobei der Sauerstoff vollständig absorbirt wird. Sobald die Sperrflüssigkeit in *a* die obere Marke (0) erreicht hat, wird der Quetschhahn *q* geschlossen. Ein der nach *g* tretenden Gasmenge entsprechendes Flüssigkeitsquantum fliesst durch das T-Rohr *e* nach *d*. Der bei dem Durchstreichen der Gasblasen entstandene Schaum, welcher ein genaues Ablesen verhindert, wird durch Einbringen von etwas Wasser[1]) beseitigt, welches man in den Rohraufsatz über den Hahn *γ* giesst und durch vorsichtiges Lüften des letzteren an den Wandungen herabfliessen lässt. Man hebt jetzt *d* so weit, dass die Flüssigkeit in *e* so hoch steht wie in *g*, schliesst den Quetschhahn und liest ab. Um einen neuen Versuch zu beginnen, hat man nur nöthig, den Quetschhahn zwischen *d* und *e* und den Hahn *γ* zu öffnen und durch Heben von *d* (bezw. durch Aufsetzen von *d* auf das an der Rückwand des Stativs angesetzte Brettchen) *g* (und *c*) wieder mit der Absorptionsflüssigkeit anzufüllen und dann wie oben zu verfahren. — Ob das Kaliumpyrogallat noch genügend Sauerstoff absorbirt, kann man leicht durch Bestimmung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft mittelst des Apparates finden. —

[1]) Wenn durch Einfliessenlassen der über dem Hahne stehenden Absorptionsflüssigkeit nicht schon die Blasen zusammenfallen.

r Kautschukbeutel kann auch durch eine Flasche wie *d* ersetzt rden, doch ist die Arbeit mit dem Beutel sicherer und bequemer. ider wird letzterer mit der Zeit hart und unbrauchbar. Zur Beseitiung der sauren Bestandtheile des Gases schaltet man in dem Gaszuhrungsröhrchen *m* eine Absorptionsröhre mit Kalilauge ein.

b) Bestimmung mittelst Phosphor (Lindemann). Nach Winkler's Anleitung zur chemischen Untersuchung der dustriegase ist in ähnlicher Weise wie beim Orsat'schen Apparat e Messröhre mit einem Absorptionsgefässe, welches mit dünnen Phosrstangen und im Uebrigen mit Wasser gefüllt wird, verbunden; n bringt ein gemessenes Volum des zu untersuchenden Gases in der sröhre zur Absperrung und führt es sodann in das Phosphorgefäss er, dessen Wasserfüllung genau auf die Marke eingestellt worden ist. r Eintritt der Oxydation giebt sich sofort durch die Entstehung isser Nebel und, wenn man im Dunkeln arbeitet, durch ein lebhaftes osphoresciren kund, mit dessen Aufhören auch die Absorption, welche erhaupt nur Minuten dauert, beendet ist. Man lässt sodann den verebenen Gasrest in die Messröhre zurücktreten und ermittelt die Volumnahme, welche dem Sauerstoffgehalte des Gases entspricht. Die Nebel r Phosphorigsäure, welche das Gas trüben, sind vollkommen einflusss auf das Resultat.

Selbstverständlich kann man sich auch zur Ausführung von Sauerffbestimmungen nach dieser Methode eines Orsat'schen Apparates bemen, bei welchem man ein Absorptionsgefäss statt mit Pyrogallussäure t Phosphor und Wasser füllt.

*Nach Lunge's Taschenbuch füllt man das erste Absorptionsäss eines Orsat-Apparates mit Kalilauge zur Entfernung der sauren standtheile des Gases, das zweite mit Stengeln von Phosphor. Zum nellen Verlaufe der Sauerstoffabsorption ist es erforderlich, dass die nperatur des Gases mindestens 16° beträgt; andernfalls muss der parat etwas erwärmt werden.

2) *Gehalt der Gase an Säuren des Schwefels und ickstoffs.* a) *Nach Lunge's Taschenbuch für Sodafabrinten etc. Man bestimmt die Säuren des Schwefels einerseits, sowie enigen des Stickstoffs insgesammt. Folgende Vorschriften stimmen Wesentlichen mit den 1878 von dem Verein englischer Sodarikanten (für die Untersuchung der aus dem Gay-Lussacthurm weichenden Gase) erlassenen überein, sind jedoch in einigen analyhen Einzelheiten verbessert und für die deutschen Verhältnisse dificirt.

Man saugt continuirlich einen kleinen Theil, mindestens ½ cbm England 24 Cubikfuss = 0,68 cbm), von dem (aus dem Gay-Lussacrme austretenden) Gase mittelst irgend eines constant wirkenden Aspiors ab, dessen Volumen *V* hinreichend genau, z. B. durch Aichung

r Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell dert, so muss man sie jeden Tag mit der Chamäleonlösung vergleichen, dem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beriebenen Apparat dient, und diese mit dem Chamäleon titrirt, die bei ser Titerstellung verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon heissen z.

Man findet nun die gesuchten Grössen aus den ermittelten Zahlen y, z aus folgenden Gleichungen:

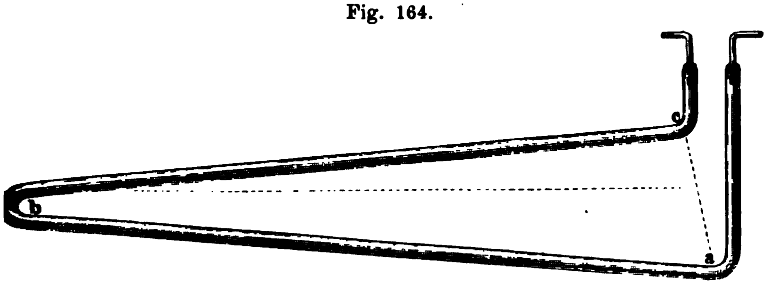
1) Gesammt-Acidität ausgedrückt in Gramm Na_2CO_3 pro Cubikter $= \frac{0{,}159\,(100 - x)}{V^1}$.

2) Schwefel in Gramm pro Cubikmeter $= \frac{0{,}008(600 - 6\,x - z + y)}{V^1}$.

3) Stickstoff in Gramm pro Cubikmeter $= \frac{0{,}007\,(z - y)}{V^1}$.

4) Stickoxyd, welches immer noch in den Austrittsgasen entten sein kann, auch wenn sie durch die Absorptionsflaschen gegangen d, wird in der Weise ermittelt, dass man zwischen der letzten Flasche s im vorigen Abschnitte beschriebenen Apparates und dem Aspirator Absorptionsrohr (Fig. 164), einschaltet. Seine lichte Weite beträgt is 10 mm, die Entfernung *a* bis *b* 50 cm und *a* bis *c* 10 cm.

Fig. 164.



Dasselbe wird mit 30 ccm Halbnormal-Chamäleon und 1 ccm Schwefelre von 1,25 spec. Gew. gefüllt. Nachdem das Gas 24 Stunden durchgangen ist, entleert man den Röhreninhalt, setzt 50 ccm Eisenvitriolung hinzu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitt $= 2\,z$ ccm Chamäleon trägt) und titrirt die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Chamäleonung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die letztere Menge heisst u. s Stickoxyd hat nun verbraucht $(30 + u - 2\,z)$ ccm Halbnormalamäleon, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Cubikmeter des rch den Aspirator angezeigten Gasvolumens V^1:

$$N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2\,z)}{3\,V^1}.$$

b) Cl. Winkler (Anleitung zur chemischen Untersuchung r Industriegase) schlägt folgendes Verfahren vor:

sche es hierauf mit einem, seinen Stickoxydulgehalt weit überwiegen- Volumen Wasserstoff und leite das Gemisch über schwach erhitzten ladiumasbest, wodurch das Stickoxydul der Hauptmenge nach in moniak übergeführt wird, welcher in Salzsäure aufzufangen und ichts- oder maassanalytisch zu bestimmen ist.

Im Anschluss an den vorstehenden Winkler'schen Vorschlag r Bestimmung des Stickoxyduls giebt Lunge (Sodaindustrie 2, 951) r Erreichung des Zweckes folgenden Rath:

Einem grösseren, durch concentrirte Kalilauge von sauren Bestand- ilen befreiten Gasvolumen das Stickoxyd durch Schütteln mit Chamäleon entziehen und das Stickoxydul mit Alkohol auszuschütteln. Wird n das aus dem Alkohol wieder entbundene Gas durch Ueberleiten r einen elektrisch glühenden Palladiumdraht zersetzt, was nach der ichung:

$$N_2O = 2N + O;\ 2\,\text{Vol.} = 2\,\text{Vol.} + 1\,\text{Vol.}$$

lgt, so wird das Stickoxydul aus der Volumvermehrung gefunden.

c) Mactear's Methode. Mactear[1]) ermittelt den Gehalt an uren des Stickstoffs in Summa, indem er die Gase durch vier mit rmalalkali gefüllte Flaschen streichen lässt, dann mit Salzsäure titrirt d in einem Theile die Schwefelsäure (um diese dann in Abzug zu ngen) bestimmt (Method of total acids). Oder er verwendet die unten der „Nitrose" angegebene Ammoniakmethode (S. 718).

d) Lunge und Naef bedienten sich bei ihren Untersuchungen er die Vorgänge in den Bleikammern[2]) zur Bestimmung der Salpetrig- ure und der Untersalpetersäure folgender Methode:

Das in die Kammer (Verbindungsrohr) führende Absaugerohr wird t einem T-Rohre verbunden, an dessen beide Schenkel sich U-Röhren schliessen. Der eine Schenkel führt zu vier U-Röhren, von denen ei mit concentrirter Schwefelsäure, die letzte mit $^1/_5$-Normalchamäleon schickt sind. Der zweite Schenkel setzt sich in ein Rohr fort, das e 0,5 m lange Schicht Baumwolle zur Zurückhaltung von mechanisch tgerissener Schwefelsäure enthält, und steht mit zwei U-Röhren in rbindung, welche Natronlauge zur Bestimmung von SO_2 enthalten. n Ende jedes der beiden Röhrensysteme befindet sich ein Aspirator, stehend aus einer 18 Liter haltenden, von Liter zu Liter calibrirten sflasche mit regulirbarem Abflussheber. Aus diesem lässt man das asser in eine ähnliche Flasche abfliessen, so dass man am Ende des suches aus der ausgeflossenen Wassermenge das durch jeden Schen- l hindurchgesaugte Gasvolumen entnehmen kann. Um das Eindringen n Luft zu verhüten, wird vor dem Auseinandernehmen des Apparates rch Einlaufenlassen von Wasser der Druck in der Flasche ausgeglichen. s dem in den Aspiratoren angesammelten und gemessenen Gasrückstande

---

[1]) Chem. News 41, 16.

[2]) Chem. Ind. 1884, S. 5.

kann man den **Sauerstoff** auf eine der vorbeschriebenen Weisen be-
stimmen; die Differenz ist **Stickstoff**. In dem Inhalt der Natronröhre
ermittelt man die **Schwefligsäure** durch Oxydation mit Bromwasser,
Ansäuern mit Salzsäure und Fällung mit Baryumchlorid. Das Chamäleon
wird mit überschüssiger, titrirter Eisenvitriollösung versetzt und darauf
mit $^1/_{10}$-Normalchamäleon bis zur Rosafärbung zurücktitrirt. In der
Schwefelsäure werden **Salpetrigsäure** und **Untersalpetersäure**
neben einander [1]) durch Ermittelung des Gesammtstickstoffgehaltes als
NO im Nitrometer (siehe Seite 714) und des Sauerstoffverbrauches beim
Einlaufenlassen in $^1/_{10}$-Normalchamäleon bestimmt. Von letzterem ist
der durch Schwefligsäure in Anspruch genommene Sauerstoff abzuziehen.

3) *Zugmessung.* * a) **Fletscher's Anemometer.** Dieser von
Lunge empfohlene Apparat [2]) beruht darauf, dass ein Luftstrom, welcher
bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreicht, eine Luftverdünnung in
derselben bewirkt. Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch
in der Wand eines Bleirohres, welches zum Abzug der Kammergase
dient, einführt, so dass der Gasstrom in dem Canale an dem offenen
Ende des Rohres vorbeistreicht, so wird darin eine der Geschwindigkeit
des Stromes proportionale Luftverdünnung erzeugt. Einer solchen Röhre
wird sich aber neben der Luftverdünnung zugleich die saugende Wir-
kung des Schornsteins selbst mittheilen. Um die Grösse dieses letzteren
kennen zu lernen, muss man zwei Röhren in den Canal einführen, von
denen die eine „gerade" endigt, die andere so gebogen ist, dass die Bie-
gung dem Luftstrome entgegensteht; beide Enden sind offen. Auf diese
Weise werden zwar beide Röhren die Luftverdünnung durch die Saug-
kraft des Schornsteines erfahren, aber in der geraden Röhre wird die
Wirkung vermehrt durch die Saugkraft der daran vorbeistreichenden
Luft, während sie in der gebogenen Röhre vermindert wird durch den
Druck der hineinblasenden Luft. Die Differenz zwischen der Saugkraft
beider Röhren wird also der Wirkung des Luftstromes in dem Schorn-
steine zuzuschreiben sein. (Um den Fehler zu vermeiden, der entstehen
wird, wenn die gerade Röhre nicht genau senkrecht zur Zugrichtung
steht, empfiehlt **Hurter**, auch an Stelle von dieser eine der andern
entgegengesetzt gebogene Röhre anzuwenden.) Zur Messung dieser
Differenz werden die beiden Röhren mit einer U-förmigen Glasröhre ver-
bunden, welche halb mit Aether gefüllt ist. Fig. 165 zeigt den Apparat [3])
in der von **Lunge** vereinfachten Gestalt. Hauptsächlich ist darauf zu
achten, dass die gerade endende Röhre *a* möglichst senkrecht zur Zug-
richtung steht, während die gebogene Röhre *b* so gerichtet ist, dass der
Zug gerade hineinbläst. (Die punktirte Krümmung an der geraden

---

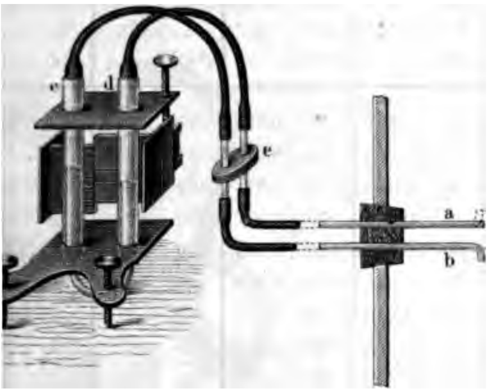
[1]) Nach **Lunge's** Methode: Ber. der deutsch. chem. Ges. **11**, 1230.

[2]) Weitere Einzelheiten über verschiedene Anemometer und die Theorie des Apparates von **Fletscher** s. **Lunge's Sodaindustrie** **1**, 310 ff. und **2**, ...

[3]) Zu beziehen vom Mechaniker J. F. **Meyer** in Zürich.

ıre entspricht Hurter's Aenderung.) Die Enden der Röhren müssen ein Geringeres weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Canales dessen innerer Wandung abstehen, da an dieser Stelle eine der ileren fast gleiche Geschwindigkeit herrschen soll. Beide Röhren communiciren mittelst Kautschukschläuchen mit dem U-Rohre *cd*. Die durch die verschiedene Saugkraft derselben in den Schenkeln *c* und *d* des letzteren bewirkte Niveaudifferenz der Aethersäulen wird mittelst einer Millimeter-Scala und eines Nonius gemessen. Wenn man das Umschaltungsstück *e* um 180⁰ dreht, so

Fig. 165.



men die Röhren mit dem anderen Schenkel des U-Rohres wie vorher ɪrbindung, so dass eine Niveaudifferenz in entgegengesetzter Richtung, genau gleich der zuerst beobachteten, entsteht, was zur Controle Versuches dient.

Die folgenden Tabellen zeigen die Anwendung der am Anemometer ıchten Ablesungen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit.

Tabelle zur Reduction der am Aether-Anemometer ›achteten Niveaudifferenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Spalte a. enthält die beobachteten Niveaudifferenzen in Millimetern, b. die eschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15⁰. Reducirt ler in Lunge's Sodaindustrie **1**, 316 ff. in englischem Maass gegebenen Tabelle.)

b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m
0,575	1,4	2,040	2,7	2,833	5,0	3,855	10,0	5,452	19,0	7,515
0,771	1,5	2,111	2,8	2,885	5,2	3,931	10,5	5,586	20,0	7,710
0,944	1,6	2,181	2,9	2,935	5,4	4,006	11,0	5,718	21	7,900
1,090	1,7	2,248	3,0	2,986	5,6	4,080	11,5	5,846	22	8,086
1,205	1,8	2,313	3,2	3,077	5,8	4,152	12,0	5,972	23	8,268
1,341	1,9	2,376	3,4	3,179	6,0	4,223	12,5	6,095	24	8,446
1,442	2,0	2,438	3,6	3,271	6,5	4,395	13,0	6,216	25	8,620
1,560	2,1	2,498	3,8	3,361	7,0	4,561	13,5	6,334	30	9,443
1,636	2,2	2,557	4,0	3,448	7,5	4,721	14,0	6,450	35	10,199
1,724	2,3	2,615	4,2	3,469	8,0	4,876	15,0	6,677	40	10,903
1,808	2,4	2,671	4,4	3,616	8,5	5,026	16,0	6,896	45	11,565
1,889	2,5	2,726	4,6	3,698	9,0	5,172	17,0	7,108	50	12,190
1,966	2,6	2,779	4,8	3,777	9,5	5,314	18,0	7,314		

β) Tabelle zur Correctur der bei verschiedenen Temperat gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

(In der Spalte a. ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b. di angegeben, mit welcher man die in der Spalte b. der Tabelle I. gef Zahl multipliciren muss, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstro ermitteln.)

a. t° C.	b.	a. t° C.	b.	a. t° C.	b.	a. t° C.	b.	a. t° C.	b.	a. t° C.
— 10	1,046	18	0,995	42	0,956	66	0,922	140	0,835	[illegible]
— 5	1,036	20	0,991	44	0,953	68	0,919	150	0,826	[illegible]
(∓) 0	1,027	22	0,988	46	0,950	70	0,916	160	0,815	[illegible]
2	1,023	24	0,985	48	0,947	75	0,910	170	0,806	[illegible]
4	1,020	26	0,981	50	0,944	80	0,904	180	0,797	[illegible]
6	1,016	28	0,978	52	0,941	85	0,898	190	0,788	[illegible]
8	1,012	30	0,975	54	0,938	90	0,891	200	0,780	[illegible]
10	1,009	32	0,972	56	0,935	95	0,884	210	0,772	[illegible]
12	1,005	34	0,968	58	0,933	100	0,878	220	0,764	[illegible]
14	1,003	36	0,965	60	0,930	110	0,867	230	0,756	[illegible]
15	1,000	38	0,962	62	0,927	120	0,856	240	0,749	500
16	0,998	40	0,959	64	0,924	130	0,845	250	0,742	

b) Druck- und Zugmesser des Ref. Ref. hat neben Fletscher'schen Anemometer zur Bestimmung der Zuggeschwi keiten sich auch des unter Nr. 19426 patentirten (und von der Red der Thonindustriezeitung in Berlin zu beziehenden) Zug- und Dr messers (Seger-Aron) bedient, selbstverständlich unter Umrech der gefundenen Werthe auf die Angaben des Fletscher'schen A meters. Dieser Apparat ist für den praktischen Gebrauch, nam auch zur Messung der in den Abzugscanälen herrschenden Luftve nung, sehr zu empfehlen. Ein am Abzugsrohre des Gay-Lussac brachter derartiger Apparat gewährt jederzeit eine Controle der stärke. Fig. 166 stellt den Apparat dar.

Eine aus einem calibrirten Glasrohre gebildete communici Röhre A läuft an ihren oberen Enden in zwei gleich weite cylind Gefässe B und C aus. Dieselbe ist auf einem Brett befestigt, w ausserdem eine mit dem einen Schenkel parallel liegende, durch S aa und Stellschrauben bb verstellbare Scala D trägt. Die Röh mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten (beispielsweise Solar verdünntem, gefärbtem Weingeist) von nahezu gleichem speci wicht derart gefüllt, dass die Berührungsstelle X derselben am te der genau einstellbaren Scala liegt. Eine auf den Flüss C wirkende saugende Kraft wird — vervielfacht im V

ɩerschnitte des calibrirten Rohres und der cylindrischen ɜn — durch den Berührungspunkt der verschieden gefärbten ι auf der Scala angezeigt. Die Eintheilung der letzteren ist lruck in Millimetern bezogen. Bei einem Querschnitts-les Rohres zu den cylindrischen Erweiterungen, wie 1 : 20, ührungspunkt der Flüssigkeiten (*X*) bei einer Druckdifferenz assersäule um mehr als 20 mm verschoben, so dass auch sehr geringe Druckdifferenzen ohne weitere Hülfsmittel deutlich sichtbar gemacht werden.

g. 166.



IV. Nitrose (Gay-Lussac-Säure). 1) *Bestimmung von Salpetrigsäure allein.* Chamäleonprobe. * Man titrirt nach Lunge [1]) mit Halbnormal-Chamäleonlösung, um einen Verlust durch Entweichen von Stickoxyd zu vermeiden, in folgender Weise. Die nitrose Säure wird in eine Glashahnbürette gebracht, aus welcher man so viel unter Umschütteln in eine abgemessene, mit dem fünffachen Volumen warmen Wassers (30 bis 40°) verdünnte Chamäleonlösung einfliessen lässt, bis die rothe Farbe eben verschwunden ist. Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Chamäleon, indem man berücksichtigt, dass jeder Cubikcentimeter desselben 0,0095 g N_2O_3 anzeigt. Gewöhnlich wendet man bei Nitrosen 50 ccm an.

Bezeichnet man die Menge des angewendeten Chamäleons mit x, die der verbrauchten Nitrose mit y, so erfährt man die Menge von N_2O_3 in Gramm pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{9,5\,x}{y}$. Statt 9,5 setzt ⁱO₃ = 15,75; für Salpetersäure von 36° Bé. (bei 15° C.) ᵣ Salpetersäure von 40° Bé. = 25,52; für $NaNO_3$ = 21,25. e Tabelle erspart die Rechnung für alle Fälle, in denen man normalchamäleon anwendet. Es finden sich darin in der verbrauchten Cubikcentimeter Nitrose, in der Spalte a. der amm pro Liter, in b. der Gehalt in Gewichtsprocenten bei n 60grädiger Säure. (Bei anderem Volumgewichte erfährt vichtsprocente, indem man die Zahlen der Spalte a. durch ιe Gewicht der Säure, multiplicirt mit 10, dividirt.)

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1075.

Tabelle für Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitros…

Bei Anwendung von 50 ccm Halbnormal-Chamäleonlösung, ausgedrü… HNO_3, $NaNO_3$, Salpetersäure von 36° und von 40° Baumé bei 15° C. Gewichts-Procente beziehen sich auf 60 grädige Schwefelsäure als Einh…

Verbr. Säure *y* ccm	HNO_3		$NaNO_3$		Säure von 36° Bé.		Säure von …
	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter
10	78,8	4,62	106,2	6,22	148,9	8,71	127,7
11	71,6	4,20	96,5	[illegible]	135,3	7,92	116,0
12	65,7	3,85	88,5	5,18	124,2	7,27	106,4
13	60,6	3,55	81,7	4,78	114,5	6,70	98,2
14	56,2	3,28	75,9	4,44	106,0	6,20	90,9
15	52,5	3,07	70,8	4,14	97,3	5,80	85,0
16	49,3	2,89	66,4	3,91	93,2	5,45	79,9
17	46,3	2,71	62,5	3,65	87,5	5,12	75,0
18	43,7	2,56	59,0	3,45	82,6	4,84	70,8
19	41,5	2,43	55,9	3,27	78,4	4,58	67,2
20	39,3	2,30	53,1	3,11	74,3	4,34	63,7
21	37,5	2,19	50,6	2,96	70,9	4,14	60,7
22	35,7	2,09	48,3	2,82	67,5	3,95	57,8
23	34,2	2,00	46,3	2,71	64,6	3,77	55,3
24	32,8	1,92	44,4	2,60	62,0	3,62	53,0
25	31,5	1,84	42,5	2,49	59,4	3,47	51,0
26	30,3	1,77	40,8	2,39	57,1	3,33	49,0
27	29,1	1,71	39,4	2,30	55,0	3,23	47,3
28	28,1	1,64	38,0	2,22	53,0	3,10	45,5
29	27,1	1,58	36,7	2,15	51,1	2,98	44,0
30	26,3	1,54	35,5	2,08	49,6	2,91	42,5
	25,5	1,49	34,3	2,01	48,2	2,82	41,3
	24,6	1,44	33,3	1,95	46,5	2,72	40,0
	23,9	1,40	32,3	1,89	45,0	2,64	38,6
	23,2	1,36	31,3	1,84	43,7	2,56	37,5
	22,5	1,32	30,4	1,78	42,5	2,49	36,5
…6	21,9	1,28	29,5	1,73	41,3	2,42	35,5
37	21,3	1,25	28,7	1,68	40,3	2,36	34,5
	20,7	1,21	28,0	1,64	39,3	2,28	33,5
	[illegible]	1,18	27,3	1,60	38,2	2,23	32,7
	[illegible]	[illegible]	26,6	1,56	37,2	2,17	31,8

HNO₃		NaNO₃		Säure von 36° Bé.		Säure von 40° Bé.	
a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.
19,2	1,12	25,9	1,52	36,3	2,12	31,1	1,81
18,8	1,10	25,3	1,48	35,5	2,08	30,4	1,78
18,3	1,07	24,7	1,45	34,5	2,02	29,7	1,74
17,9	1,05	24,2	1,42	33,8	1,98	29,0	1,70
17,5	1,02	23,6	1,38	33,1	1,93	28,3	1,66
17,1	1,00	23,1	1,35	32,3	1,89	27,6	1,62
16,8	0,98	22,6	1,32	31,7	1,85	27,1	1,59
16,4	0,96	22,2	1,30	31,0	1,81	26,6	1,56
16,1	0,94	21,7	1,27	30,3	1,78	26,0	1,53
15,8	0,925	21,3	1,25	29,8	1,74	25,6	1,50
14,4	0,835	19,3	1,13	27,2	1,58	23,3	1,35
13,1	0,765	17,7	1,04	24,6	1,44	21,2	1,24
12,1	0,705	16,4	0,96	22,8	1,33	19,6	1,14
11,2	0,655	15,2	0,89	21,0	1,23	18,0	1,06
10,5	0,615	14,15	0,827	19,8	1,16	17,05	1,00
9,85	0,575	13,3	0,778	18,6	1,09	15,9	0,93
9,2	0,538	12,5	0,730	17,4	1,02	15,1	0,87
8,7	0,510	11,8	0,692	16,4	0,965	14,1	0,825
8,3	0,485	11,2	0,655	15,6	0,915	13,5	0,785
7,9	0,462	10,6	0,620	14,9	0,875	12,8	0,750

ef. wendet zur Erleichterung für den beaufsichtigenden Gehülfen er Halbnormal-Chamäleonlösung (15,82 g im Liter) nur eine solche ,89 g (oder 15 g) an. 50 ccm entsprechen dann 1 g $NaNO_3$. In gestabellen wird der Gehalt der Nitrose in Grammen Salpeter pro Nitrose angegeben. Gebraucht man beispielsweise 20 ccm Nitrose ntfärbung von 50 ccm Chamäleon, so enthält 1 Liter die 50 g r entsprechende Menge von Salpetrigsäure. Durch Multiplication r Zahl der vom Gay-Lussac abgelaufenen Liter Säure erfährt man lich gleichsam wiedergewonnene Menge Salpeter.

Bestimmung von Salpetersäure und Salpetrigsäure *men* (bezw. der Gesammtstickstoffsäuren). * a) Lunge's meter[1]). Der in Fig. 167 (a. f. S.) abgebildete Apparat besteht als

---

Hinsichtlich der Ausbildung dieses Apparates zu seiner jetzigen Vollnheit und vielseitigen Anwendbarkeit, sowie hinsichtlich einiger Vorwelche demselben gemacht, aber vom Erfinder widerlegt sind, sei auf

Beim Gebrauche des Apparates stellt man *b* so, dass sein unteres ıde etwas höher steht, als der Hahn von *a* (s. d. Abbildung) und giesst i offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis dasselbe eben in den scher von *a* eingetreten ist; da es unten in *a* einfliesst, wird es sich türlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man dreht nn den Hahn so, dass das im Trichter stehende Quecksilber durch die krümmte Bohrung im Hahnschlüssel abfliesst, worauf derselbe geblossen wird.

In den Glasbecher des so vorbereiteten Apparates lässt man nunhr aus einer in Hunderstel getheilten 1 ccm-Pipette die Nitrose einen (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren is 5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorhtig, so dass die Nitrose in das Arbeitsrohr *a* ohne Luft mitzunehmen ıgesaugt wird, giesst 2 bis 3 ccm reine, von Stickstoffsäuren absolut ie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und ederholt dasselbe mit 1 bis 2 ccm Schwefelsäure. Jetzt leitet man die sentwickelung ein, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, hrmals fast horizontal hält und plötzlich aufrichtet, so dass sich Queckber und Säure gut mischen; dann schüttelt man 1 bis 2 Minuten gut rch. Behufs Ablesung des entwickelten Stickoxydgases stellt man nun de Schenkel dicht neben einander und so, dass das Quecksilber im veaurohr *b* um so viel höher als im Messrohr *a* steht, als nöthig ist, ı die Säureschicht in *a* zu compensiren. Man kann etwa 1 mm Queckʒer auf 7 mm Säure rechnen. Die genaue Einstellung kann man erst nehmen, wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen d der Schaum sich gesetzt hat (nach 15, besser 30 Minuten). Man st dann das Gasvolum, die Temperatur eines dicht daneben hängenden ermometers und den Barometerstand ab. Um sich zu überzeugen, dass n keinen merkbaren Fehler in der Einstellung gemacht habe, öffnet n den Hahn, wobei das Niveau in *a* sich nicht verändern soll. Steigt so war zu viel Druck vorhanden und man müsste die frühere Abung etwas vergrössern; fällt es, so müsste dieselbe um Einiges vergert werden. Man kann auch vor Oeffnung des Hahnes ein wenig ıre in den Becher geben, welche bei zu geringem Drucke schnell in Rohr *a* eingesaugt, bei zu grossem Drucke gehoben werden würde; bei schickter Manipulation (rechtzeitigem Schliessen des Hahnes) kann n den Versuch dann noch corrigiren. Nach Beendigung desselben ıkt man erst das Messrohr *a*, damit bei Oeffnen des Hahnes keine ft eindringt, öffnet dann den Hahn, drückt durch Heben des Niveauıres das Gas hinaus und sämmtliche Säure in den Becher. Hierauf st man durch geeignete Umstellung des Hahnes die Säure aus der ialen Bohrung desselben in ein untergehaltenes Gläschen abfliessen d saugt den letzten Rest durch etwas Fliesspapier ab. Das Nitrometer ist ın für den nächsten Versuch bereit. Man muss während der Arbeit ts darauf achten, dass der Hahn gasdicht schliesst, was durch Einfetten

auf Stickstoffverbindungen.

Spalte b. zeigt an Gewichtsprocente bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60⁰ Bé.

ccm NO	N		NO		N_2O_3		HNO_3		Salpetersäure von 36⁰ Bé.		Salpetersäure von 40⁰ Bé.		$NaNO_3$		ccm NO
	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	
1	0,627	0,0366	1,343	0,0785	1,701	0,0995	2,417	0,1413	4,569	0,2671	3,917	0,2290	3,805	0,2225	1
2	1,254	0,0732	2,686	0,1570	3,402	0,1990	4,834	0,2826	9,138	0,5342	7,834	0,458	7,610	0,4450	2
3	1,881	0,1098	4,029	0,2355	5,103	0,2985	7,251	0,4239	13,707	0,8013	11,751	0,687	11,415	0,6675	3
4	2,508	0,1464	5,372	0,3140	6,804	0,3980	9,668	0,5652	18,276	1,0648	15,668	0,916	15,220	0,8900	4
5	3,135	0,1830	6,715	0,3925	8,506	0,4975	12,085	0,7065	22,845	1,3355	19,585	1,145	19,025	1,1125	5
6	3,762	0,2196	8,058	0,4710	10,206	0,5970	14,502	0,8478	27,414	1,6026	23,502	1,374	22,830	1,3350	6
7	4,389	0,2562	9,401	0,5495	11,907	0,6965	16,919	0,9891	31,983	1,8697	27,419	1,603	26,635	1,5575	7
8	5,016	0,2928	10,744	0,6280	13,608	0,7960	19,336	1,1304	36,552	2,1368	31,336	1,832	30,440	1,7800	8
9	5,643	0,3294	12,087	0,7065	15,309	0,8955	21,753	1,2717	41,121	2,4039	35,253	2,061	34,245	2,0025	9

bestimmtes Volum Ferrosulfatlösung, kocht bei Luftabschluss ıit Chamäleon zurück, und zwar verfährt man hierbei ebenso, Bestimmung der Stickstoffsäuren in den Bleikammergasen ;egeben ist.

ıutschukrohres gesteckt, welches andererseits ein kleines dickwan- ›n von etwa 50 ccm Inhalt vermittelst Knierohr und Kautschuk- trägt, dass es sich noch leicht hin und her bewegen lässt. Die - Abbildung stellt die Einrichtung dar. Die freie Kautschukfläche, Gasdiffusion stattfinden könnte, wird dadurch auf ein Geringes ıuch kann man den Schlauch äusserlich firnissen. In dem Kölbchen ein ca. 5 ccm haltendes, unten geschlossenes Glasröhrchen, an das zum leichteren Einsetzen und Herausnehmen eine Schlinge von Platindraht angeschmolzen ist. Das Verfahren beruht nun auf der Zersetzung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von H_2SO_4, und Messen des ausgeschiedenen Sauerstoffs:

Fig. 170.



$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,O.$$

(Diese Zersetzung ist zuerst von Allen zur Analyse des Wasserstoffsuperoxydes angewendet. Die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs kommt auf Rechnung des Chamäleons und wird dessen Wirkungsweise im Nitrometer sofort in Sauerstoff ausgedrückt erhalten, wenn man das abgemessene und reducirte Volumen durch 2 dividirt.)

führung der Untersuchung erfolgt in der Weise, dass man sehr genauen Pipette 3 ccm Chamäleonlösung in das im Kölbchen rchen bringt, einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügt und einige ter Wasserstoffsuperoxyd von beliebigem Gehalte in das Kölbchen nachdem man das Nitrometer durch Heben des Niveaurohres bis len Hahn oder einen anderen bestimmten Punkt mit Quecksilber (Lunge empfiehlt auf 1 ccm einzustellen, weil dann jede Gefahr steigens von Quecksilber in das Kölbchen ausgeschlossen ist; von bgelesenen Gasvolum ist dann selbstredend 1 ccm abzuziehen.) ın das Kölbchen mit dem das Chamäleon enthaltenden Röhrchen ›pfen gesteckt ist, verbindet man dasselbe mit dem Inneren des durch Drehung des Hahnes um 180°, wobei die Drehung des ıerhalb des Schlauches stattfinden muss, damit das Kölbchen in llung bleibt. Jetzt rückt man das Niveaurohr bis ungefähr an ›lche es später einnehmen wird, dreht das Kölbchen so, dass der öhrchens ausfliesst und schüttelt, wobei man stets mit der anderen ıhn festhält, damit er nicht seine Stellung ändert. Die Zersetzung wenigen Secunden ohne erhebliche Wärmeentwickelung vor sich, kurzer Zeit das Gasvolum constant wird. Die völlige Entfärbung it zeigt an, dass die Zersetzung beendet ist und ob der nöthige ›on Wasserstoffsuperoxyd vorhanden war. Wenn nach wiederholtem ı das Niveau des Quecksilbers im Messrohre nicht mehr ändert, inne und lässt auf Zimmertemperatur erkalten. Man stellt dann es Quecksilbers in beiden Röhren gleich, liest das Gasvolumen ab,

ges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen iren Lösungen fällbaren Metallen aus. Vor dem Filtriren durch wogenes Filter vertreibt man den Schwefelwasserstoff und verfährt m Niederschlage im Uebrigen, wie bei der Arsenbestimmung im elkies S. 693 angegeben ist.

Kissling[1]) bestimmt die Arsenigsäure durch Titration mit ing, nachdem zuvor die etwa vorhandene Arsensäure durch ligsäure in Arsenigsäure übergeführt und nach völligem Austreiben berschusses der letzteren mit Natriumcarbonat die Flüssigkeit neutralisirt worden und etwas Bicarbonat hinzugefügt ist.

* ***Bestimmung der Schwefelsäure.*** a) Acidimetrische. e geschieht durch Titriren einer gemessenen Menge mit Normalauge. Die Resultate werden stets in Gewichtsprocenten von elsäuremonohydrat, H_2SO_4, ausgedrückt. — Man bestimmt das ewicht (x) der Säure (bei Anwendung eines Baumé'schen Aräoist das Gewicht nach der folgenden Tabelle auf Volumgewicht zu en), nimmt 10 ccm der Säure mit einer genauen Pipette heraus, it auf 100 ccm und entnimmt hiervon wieder 10 ccm zur Titrirung malnatron (0,031 g Na_2O pro Cubikcentimeter). Die verbrauchten ntimeter seien $= y$. Der Gehalt der Schwefelsäure an Monohydrat ichtsprocenten ergiebt sich zu $\frac{4,9\,y}{x}$. (Das Normalnatron ist ts gestellt auf Normalsäure [0,0365 g HCl pro Cubikcentimeter], selbst auf chemisch reines Natriumcarbonat, das als Grundlage dimetrie und Alkalimetrie dient, gestellt ist.)

Aräometrische Bestimmung.

Tabelle über den Säuregehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure bei 15°.

Grade nach Baumé	Grade nach Twaddell	Densimetergrade nach Fleischer	100 Gew.-Thle. entsprechen				1 Liter enthält in Kilogr.			
			SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°	SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°
0	—	0	0,7	0,9	1,2	1,4	0,007	0,009	0,012	0,014
1	1,4	0,7	1,5	1,9	2,4	3,0	0,015	0,019	0,024	0,030
2	2,8	1,4	2,3	2,8	3,6	4,5	0,023	0,028	0,036	0,045
3	4,4	2,2	3,1	3,8	4,9	6,1	0,032	0,039	0,050	0,062
4	5,6	2,9	3,9	4,8	6,1	7,7	0,040	0,049	0,063	0,078

hem. Ind. (1886) 9, 137.

Densimetergrade nach Fleischer	100 Gew.-Thle. entsprechen				1 Liter enthält in Kilogr.			
	SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°	SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°
34,5	36,2	44,4	56,9	71,0	0,487	0,597	0,765	0,955
35,7	37,2	45,5	58,3	72,8	0,505	0,617	0,791	0,987
37,0	38,3	46,9	60,0	75,0	0,525	0,642	0,822	1,027
38,3	39,5	48,3	61,9	77,3	0,546	0,668	0,856	1,069
39,7	40,7	49,8	63,8	79,7	0,569	0,696	0,891	1,117
41,0	41,8	51,2	65,6	82,0	0,589	0,722	0,925	1,155
42,4	42,9	52,6	67,4	84,2	0,611	0,749	0,960	1,198
43,8	44,1	54,0	69,1	86,4	0,634	0,777	0,994	1,243
45,3	45,2	55,4	70,9	88,6	0,657	0,805	1,030	1,288
46,8	46,4	56,9	72,9	91,0	0,681	0,835	1,070	1,336
48,3	47,6	58,3	74,7	93,3	0,706	0,864	1,108	1,382
49,3	48,7	59,6	76,3	95,4	0,730	0,893	1,143	1,429
51,4	49,8	61,0	78,1	97,6	0,754	0,923	1,182	1,477
53,0	51,0	62,5	80,0	100,0	0,780	0,956	1,224	1,530
54,0	52,2	64,0	82,0	102,4	0,807	0,990	1,268	1,584
56,3	53,5	65,5	83,9	104,8	0,836	1,024	1,311	1,638
58,0	54,9	67,0	85,8	107,2	0,867	1,059	1,355	1,694
59,7	56,0	68,6	87,8	109,7	0,894	1,095	1,402	1,752
61,5	57,1	70,0	89,6	112,0	0,922	1,131	1,447	1,809
63,4	58,4	71,6	91,7	114,6	0,954	1,170	1,499	1,872
65,2	59,7	73,2	93,7	117,1	0,986	1,210	1,548	1,936
67,1	61,0	74,7	95,7	119,5	1,019	1,248	1,599	1,997
69,1	62,4	76,4	97,8	122,2	1,055	1,292	1,654	2,067
71,1	63,8	78,1	100,0	125,0	1,092	1,336	1,711	2,138
73,2	65,2	79,9	102,3	127,8	1,129	1,384	1,772	2,214
75,3	66,7	81,7	104,6	130,7	1,169	1,432	1,838	2,294
77,4	68,7	84,1	107,7	134,0	1,219	1,492	1,911	2,387
79,6	70,6	86,5	110,8	138,0	1,268	1,554	1,990	2,486
81,9	73,2	89,7	114,8	143,5	1,332	1,632	2,088	2,611
84,2								

Volumgewichte höchst concentrirter Schwefelsäure bei
(nach Lunge und Naef).
(Die Volumgewichte sind auf Wasser von 4° und luftleeren Raum bezog
her ist 66° Bé. = 1,840 gesetzt.)

Procent H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Procent H_2SO_4	Specifisches Gewicht	G B
90	1,8185	65,1	*95,97	1,8406	
*90,20	1,8195		96	1,8406	
91	1,8241	65,4	*97	1,8410	
*91,48	1,8271		*97,70	1,8413	
92	1,8294	65,6	98	1,8412	
92,83	1,8334		*98,39	1,8406 [1]	
93	1,8339	65,8	*98,66	1,8409 [2]	
94	1,8372	65,9	99	1,8403	
*94,84	1,8387		*99,47	1,8395	
95	1,8390	66,0	*100,00	1,8384	

Die mit * bezeichneten Werthe sind direct durch das Experiment ge
die anderen sind interpolirt.

*Veränderung des spec. Gewichts für ± 1° Tempe
unterschied [3]):

von 1,000 bis 1,170 = 0,0006
„ 1,170 „ 1,450 = 0,0007
„ 1,450 „ 1,580 = 0,0008
„ 1,580 „ 1,750 = 0,0009
„ 1,750 „ 1,820 = 0,0010
„ 1,820 „ 1,840 = 0,0008 [4]).

von 0° Bé. bis 30° Bé. = 0,07
„ 30° „ „ 45° „ = 0,06
„ 45° „ „ 65° „ = 0,05
„ 65° „ „ 66° „ = 0,04

Tabelle der Aräometerscalen. Zusammenstellung der des ursprünglichen Baumé-Aräometers (nach Gerlach), der des nellen nach Kolb und der (in England allgemein gebräuchlichen Twaddell, sowie der in neuerer Zeit zur Verwendung gelangten metergrade nach Fleischer.

---

[1]) Erhalten durch Mischen von 95 proc. Säure mit rauchender Säu
[2]) Erhalten durch directes Eindampfen von 95 proc. Säure auf ei des Volumens.
[3]) Durchschnittswerthe ermittelt aus der Reductionstabelle in L Taschenbuch S. 102 ff.
[4]) Nach Ermittelungen der chemischen Fabrik Griesheim.

Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddell's Aräometer	Densimeter nach Fleischer [1])
1,0068	1,007	1,005	1,010
1,0138	1,014	1,010	1,020
1,0208	1,022	1,015	1,030
1,0280	1,029	1,020	1,040
1,0353	1,037	1,025	1,050
1,0426	1,045	1,030	1,060
1,0501	1,052	1,035	1,070
1,0576	1,060	1,040	1,080
1,0653	1,067	1,045	1,090
1,0731	1,075	1,050	1,100
1,0810	1,083	1,055	1,110
1,0890	1,091	1,060	1,120
1,0972	1,100	1,065	1,130
1,1054	1,108	1,070	1,140
1,1138	1,116	1,075	1,150
1,1224	1,125	1,080	1,160
1,1310	1,134	1,085	1,170
1,1398	1,142	1,090	1,180
1,1487	1,152	1,095	1,190
1,1578	1,162	1,100	1,200
1,1670	1,171	1,105	1,210
1,1763	1,180	1,110	1,220
1,1858	1,190	1,115	1,230
1,1955	1,200	1,120	1,240
1,2053	1,210	1,125	1,250
1,2153	1,220	1,130	1,260
1,2254	1,231	1,135	1,270
1,2357	1,241	1,140	1,280
1,2462	1,252	1,145	1,290
1,2569	1,263	1,150	1,300
1,2677	1,274	1,155	1,310
1,2788	1,285	1,160	1,320

er Anderen von Primavesi (Magdeburg) und Geissler's Nach-
n) zu beziehen.

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Twaddell's Aräometer	Densimeter nach Fleischer
68	1,8632	1,340	1,680
69	1,8871	1,345	1,690
70	1,9117	1,350	1,700
71	1,9370	1,355	1,710
72	1,9629	1,360	1,720
73	1,9895	1,365	1,730
74	2,0167	1,370	1,740
75	2,0449	1,375	1,750
76	—	1,380	1,760
77	—	1,385	1,770
78	—	1,390	1,780
79	—	1,395	1,790
80	—	1,400	1,800
81	—	1,405	1,810
82	—	1,410	1,820
83	—	1,415	1,830
84	—	1,420	1,840
85	—	1,425	—
86	—	1,430	—
87	—	1,435	—
88	—	1,440	—
89	—	1,445	—
90	—	1,450	—
91	—	1,455	—
92	—	1,460	—
93	—	1,465	—
94	—	1,470	—
95	—	1,475	—
96	—	1,480	—
97	—	1,485	—
98	—	1,490	—
99	—	1,495	—
100	—	1,500	—
101	—	1,505	—
102	—	1,510	—

Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gew.-Thln.		Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum en 100 Gew.-T	
	H_2SO_4	SO_3		H_2SO_4	
91,1836	48	52	95,7755	23	
91,3673	47	53	95,9591	22	
91,5510	46	54	96,1428	21	
91,7346	45	55	96,3265	20	
91,9183	44	56	96,5102	19	
92,1020	43	57	96,6938	18	
92,2857	42	58	96,8775	17	
92,4693	41	59	97,0612	16	
92,6530	40	60	97,2448	15	
92,8367	39	61	97,4285	14	
93,0204	38	62	97,6122	13	
93,2040	37	63	97,7959	12	
93,3877	36	64	97,9795	11	
93,5714	35	65	98,1632	10	
93,7551	34	66	98,3469	9	
93,9387	33	67	98,5306	8	
94,1224	32	68	98,7142	7	
94,3061	31	69	98,8979	6	
94,4897	30	70	99,0816	5	
94,6734	29	71	99,2653	4	
94,8571	28	72	99,4489	3	
95,0408	27	73	99,6326	2	
95,2244	26	74	99,8163	1	
95,4081	25	75	100	0	1
5918	24	76			

stehende — Lunge's Taschenbuch, S. 112, entnomme
urch welche Cl. Winkler die von ihm in der Chem. Ind.
öffentlichte und nur als vorläufige bezeichnete ersetzt ha
enutzung bei der Betriebsführung, nicht für Handels
l die Angabe des specifischen Gewichtes durchau
. der rauchenden Schwefelsäure gewährleistet und
nterhalb des Monohydrates liegenden Concentrat
n im Stiche lässt. Die Tabelle bezieht sich nich
ndern auf Handelssäuren.

über Dichtigkeit und Gehalt der rauchenden Schwefel-
e bei verschiedenen Temperaturen von Cl. Winkler.

Dichtigkeit bei				Gehalt an SO_3 in Procenten
20°	25°	30°	35°	
1,8371	1,8323	1,8287	1,8240	76,67
1,8378	1,8333	1,8295	1,8249	77,49
1,8388	1,8351	1,8302	1,8255	78,34
1,8390	1,8346	1,8300	1,8257	79,04
1,8386	1,8351	1,8297	1,8250	79,99
1,8372	1,8326	1,8281	1,8234	80,46
1,8350	1,8305	1,8263	1,8218	80,94
1,8400	1,8353	1,8307	1,8262	81,37
1,8466	1,8418	1,8371	1,8324	81,91
1,8522	1,8476	1,8432	1,8385	82,17
1,8647	1,8595	1,8545	1,8498	82,94
1,8742	1,8687	1,8640	1,8592	83,25
1,8823	1,8767	1,8713	1,8661	83,84
1,8888	1,8833	1,8775	1,8722	84,12
1,8940	1,8890	1,8830	1,8772	84,33
1,8984	1,8930	1,8874	1,8820	84,67
1,9021	1,8950	1,8900	1,8845	84,82
1,9042	1,8986	1,8932	1,8866	84,99
1,9053	1,8993	1,8948	1,8892	85,14
1,9193	1,9135	1,9082	1,9023	85,54
1,9236	1,9183	1,9129	1,9073	85,68
1,9310	1,9250	1,9187	1,9122	85,88
1,9392	1,9334	1,9279	1,9222	86,51
1,9465	1,9402	1,9338	1,9278	86,72
1,9528	1,9466	1,9406	1,9340	87,03
1,9573	1,9518	1,9457	1,9398	87,46
kryst.	1,9740	1,9666	1,9740	88,00

ur Bestimmung des Gehaltes auf acidimetrischem Wege man sich des folgenden Verfahrens [1]). Man saugt 3 bis 5 g des schmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine dünnwan- beiden Seiten zu capillaren Röhrchen auslaufende Kugelröhre 2 cm Durchmesser, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt

---

ınge's Taschenbuch, S. 119.

Volum und Herauspipettiren. Bei grösseren Mengen verdünnt ein bestimmtes Volum und verwendet einen aliquoten Theil se.

3) Salpetersäure.

ersicht. Allgemeines. Rohstoffe und Erzeugnisse gelmässigen Prüfungen unterworfen, wenn sich dieselben mit der Salpeteranalyse meistens auch nur auf qualitative und che Ermittelungen beschränken.

toff. *Chilisalpeter.* In diesem ermittelt man meistens nur der fremden Bestandtheile, nämlich der Feuchtigkeit, des en Rückstandes, der Chloride und Sulfate (die letzteren ı vorhanden). Die Gesammtmenge aller fremden Bestand-schliesslich der Feuchtigkeit, bezeichnet man in England als ;ionsgrade" (ein Chilisalpeter von $3^1/_2$ Proc. Refraction $i^1/_2$ Proc. reines Natriumnitrat). Will man den Gehalt an irect bestimmen, so bedient man sich am besten des beschrie-fahrens mittelst Lunge's Nitrometer für Salpeter oder der im „Schwefelsäure" unter Bestimmung der Stickstoffsäuren in sen (S. 704) ausführlich angegebenen Methode, welche auf einer sauren Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt beruht. 'ilfarth empfiehlt [1]), den Stickstoff der Salpetersäure durch ür in Stickoxyd zu verwandeln und diesen in einer mit Wasser-xyd versetzten titrirten Natronlauge zu absorbiren; die Me-alle bisher bekannten an Schnelligkeit der Ausführung und it übertreffen. Paul Wagener [2]) misst das aus der Salpeter-undene Stickoxyd und bestimmt den Gehalt an Natriumnitrat gleich mit der unter gleichen Verhältnissen aus reinem Natrium-wickelten Stickoxydmenge. Die Versuchsstation in Darmstadt Methode mit ausgezeichnetem Erfolge anwenden.

wefelsäure. Die Concentration der zur Verwendung n Säure, welche nach dem beabsichtigten Gehalte des Erzeug-essen werden muss, wird aräometrisch ermittelt (S. 721).

eb. Die Controle desselben besteht ausschliesslich in der er aus den Condensationsapparaten ablaufenden Salpetersäure des Aräometers und allenfalls in der Beobachtung der in ittsröhren hinter denselben angebrachten Laternen, welche s erscheinen sollen.

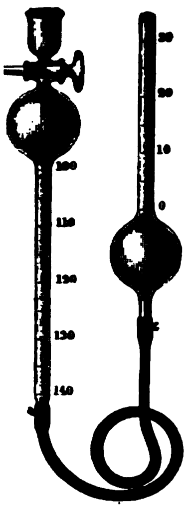
---

chr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1883, S. 511.

ı. Ztg. 1883, S. 1710.

sters in einem engen Wiegeröhrchen ab [1]), schüttelt diese Menge in inzwischen vorgerichtete „Nitrometer für Salpeter“ (Fig. 172), indem n dieselbe möglichst auf den Boden des Glasbechers bringt. Dabei s der Dreiweghahn so stehen, dass seine Bohrungen weder nach oben, noch seitlich ausmünden. Man löst den Salpeter in circa 1 ccm Wasser, saugt die Lösung durch vorsichtiges Oeffnen des Glashahns bei gesenktem Niveaurohre in das Innere des Messrohres, spült mit höchstens $^1/_2$ ccm Wasser nach und lässt nun circa 15 ccm concentrirte reine Schwefelsäure nachlaufen. Die Reaction wird wie bei dem gewöhnlichen Nitrometer (S. 715) durch kräftiges Schütteln der sauren Lösung mit dem Quecksilber beendigt. Man stellt dabei das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr einer Undichtigkeit des Hahnes zu vermeiden und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur Abkühlung. Darauf stellt man definitiv ein, indem man für je sieben Theilstriche der Säureschicht im Messrohre einen Theilstrich des Quecksilbers im Niveaurohr hinzugiebt und liest das Gasvolum ab, überzeugt sich jedoch vorher, ob dasselbe unter dem Druck der osphäre steht, indem man etwas Schwefelsäure in den Becher giesst durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes dieselbe einfliessen lässt.

Fig. 172.



Die Correctur für Temperatur und Barometerstand wird am Reductions-ument (s. S. 716) abgelesen. Jeder Cubikcentimeter NO entspricht 3805 g $NaNO_3$, woraus der Procentgehalt leicht zu berechnen ist . 717).

Anmerkung. Man überzeuge sich, ob das Nitrometer bis zur Marke 100 u 100 ccm fasst, indem man es umkehrt, Quecksilber bis zur Marke 100 llt, dieses ablaufen lässt und wägt; das Gewicht desselben soll (auf 0° re-t) 1396 g betragen. Wenn dies nicht der Fall ist, so muss man jeder Ab-ıg entsprechend viel zugeben oder abziehen. Dieses Verfahren liefert nach liger Privatmittheilung des Herrn Prof. Lunge sehr gute Resultate und :ürzlich einen sehr erheblichen Irrthum bei der indirecten Analyse aufgedeckt.

Betrieb und Erzeugniss. Salpetersäure.

1) *Bestimmung der Verunreinigungen einschliesslich niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs.*

* Chlorgehalt. Man sättigt mit chlorfreier Soda bis zur Neutät und titrirt mit Silberlösung.

---

[1]) Man muss so viel abwägen, dass das entwickelte Stickoxyd keinenfalls · 100 ccm oder über 120 ccm beträgt.

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	408	771	661
1,221	26	44,2	22,1	30,4	35,5	67,1	57,5	371	433	818	701
1,231	27	46,2	23,1	31,7	37,0	69,9	59,9	390	455	860	737
1,242	28	48,4	24,2	33,1	38,6	72,9	62,5	411	480	907	778
1,252	29	50,4	25,2	34,5	40,2	76,0	65,1	434	506	956	819
1,261	30	52,2	26,1	35,6	41,5	78,4	67,2	449	523	988	847
1,275	31	55,0	27,5	37,3	43,5	82,2	70,5	475	553	1045	896
1,286	32	57,2	28,6	38,6	45,0	85,1	72,9	496	578	1092	936
1,298	33	59,6	29,8	40,4	47,1	89,0	76,3	524	611	1154	990
1,309	34	61,8	30,9	41,7	48,6	91,9	78,7	545	635	1200	1029
1,321	35	64,2	32,1	43,5	50,7	95,8	82,1	575	670	1266	1085
1,334	36	66,8	33,4	45,3	52,9	100,0	85,7	604	704	1330	1140
1,346	37	69,2	34,6	47,1	55,0	104,0	89,1	634	739	1397	1197
1,359	38	71,8	35,9	49,1	57,3	108,3	92,7	667	777	1469	1259
1,372	39	74,4	37,2	51,2	59,6	112,6	96,5	702	818	1546	1325
1,384	40	76,8	38,4	52,9	61,7	116,6	100,0	732	853	1612	1382
1,398	41	79,6	39,8	55,3	64,5	121,9	104,5	773	901	1703	1460
1,412	42	82,4	41,2	57,9	67,5	127,6	109,4	818	954	1803	1545
1,426	43	85,2	42,6	60,5	70,6	133,4	114,4	863	1006	1903	1630
1,440	44	88,0	44,0	63,8	74,4	140,6	120,5	919	1071	2024	1735
1,454	45	90,8	45,4	67,2	78,4	148,2	127,0	977	1139	2153	1845
1,470	46	94,0	47,0	71,1	83,0	156,9	134,5	1045	1218	2302	1973
1,485	47	97,0	48,5	74,7	87,1	164,6	141,1	1109	1292	2442	2093
1,501	48	100,2	50,1	79,4	92,6	175,0	150,0	1192	1388	2623	2249
1,516	49	103,2	51,6	82,3	96,0	181,4	155,5	1247	1454	2748	2355
1,524	49,5	104,8	52,4	84,0	98,0	185,4	158,8	1280	1492	2820	2417
1,530	49,9	106,0	53,0	85,71	100,0	189,0	162,0	1311	1530	2892	2479

4) Salinenbetrieb.

llgemeines. Der Salinenbetrieb ist den chemischen Industrien zuzuzählen und soll hier daher nur ganz kurz behandelt werden [1]) rigens Abschnitt Sulfat und Soda).

oolen. Abgesehen von den wenigen Fällen, in denen die genaue se einer Soole (in gewöhnlicher Weise) vorzunehmen ist, handelt h lediglich um eine Betriebscontrole durch Ermittelung des schen Gewichtes mit Hülfe von Aräometern; man bestimmt danur annähernd den Gehalt an fester Salzmenge (Rohsalz).

an drückt den Gehalt der Soolen in verschiedener Weise aus. ithigkeit bedeutet den Procentgehalt, d. h. die Gewichtstheile in 100 Gewthln. Soole; 2) Pfündigkeit die Pfunde Rohsalz, erpfündigkeit die Pfunde Wasser in einem Cubikfuss Soole; mit ädigkeit bezeichnet man die Gewichtstheile Wasser, welche einen tstheil Salz auflösen. Eine sechzehngrädige Soole ist demnach lche, in welcher 1 Gewthl. Natriumchlorid von 16 Thln. Wasser ung erhalten wird.

a das Volumgewicht niemals proportional dem Gehalte einer Soole triumchlorid ist, so sind Correctionen vorzunehmen, die man olen aus der gleichen Quelle mit Hülfe von Tabellen, die für diese berechnet sind und dann ein blosses Ablesen gestatten, anbringt. leichen Procentgehalt und bei gleichem an Basen erhöhen die elsauren Salze das specifische Gewicht der Lösungen mehr als die ze, diese mehr als die Bromsalze, diese mehr als die Chlorsalze ese noch mehr als die salpetersauren Salze. Bei gleicher Säure n das specifische Gewicht am meisten Aluminiumsalze, dann folgen sium-, Calcium-, Natrium-, Kalium- und Ammonsalze.

an unterscheidet Gewichts-Scalen- oder Procent- und Pfündigkeitsaräometer. Die letzteren sind die meist angewandten (siehe . 684 Gesagte).

ochsalz. Fresenius [2]) empfiehlt zur Analyse des Kochsalzes en Weg. Das Salz wird gleichförmig zerrieben und in ein mit lasstopfen versehenes Pulverglas gebracht. Man wägt 10 g ab, in einem Becherglase durch Digestion mit Wasser auf, filtrirt die eit in einen 500 ccm fassenden Messkolben und wäscht den

---

e ausführliche Zusammenstellung findet sich in Stohmann-Kerl's t's) Handbuch der technischen Chemie. 3. Aufl. V, 96 ff.
ntitative Analyse, 6. Aufl. II, 314.

meistens bleibenden geringen Rückstand vollkommen aus, zule man den Kolben bis zum Theilstrich mit Wasser an und schüttelt. beim Auflösen kleine, feste, weisse Körner von Gyps zurück, s man dieselben in eine Reibschale, reibt sie fein, setzt Wasser z nach geeigneter Digestion klar aufs Filter ab, reibt aufs Neue fein bis zur vollständigen Lösung alles Löslichen. Den getrockneten lichen Rückstand glüht und wägt man und unterwirft ihn d qualitativen Prüfung, die sich namentlich auch darauf zu erstre ob der Rückstand gänzlich frei von Gyps ist. In der Hauptlö stimmt man in abgemessenen 50 ccm das Chlor, in weiteren die Schwefelsäure, in weiteren 150 ccm Calcium und Mag Weitere 50 ccm werden in einer Platinschale mit etwa $^1/_2$ cc concentrirter Schwefelsäure versetzt; man dampft ab und gl neutrale Rückstand enthält die schwefelsauren Salze des N Calciums und des Magnesiums; zieht man davon die oben ge Mengen der beiden letzteren ab, so findet man die des N sulfats.

Man bestimmt ferner endlich in einer neu abgewogenen M Salzes das Wasser.

Sollten Brom, oder andere Substanzen, die nur in höchst Spuren im Kochsalz vorkommen, bestimmt werden, so hat der G auf natürlich Rücksicht zu nehmen.

Kochsalzanalysen finden sich zusammengestellt in L Sodaindustrie II, 36 ff.

5) Stassfurter Industrie[1]).

Uebersicht. 1) **Fabrikation des Chlorkaliums.** werden sowohl im Rohstoff (Carnallit), als im Erzeugniss Gehalt an Kaliumchlorid, häufig auch der an Natriumchlori nesiumchlorid und Wasser ermittelt. Bestimmungen von Sc säure und Chlor führt man nur gelegentlich, solche von Br selten aus. Die analytische Aufsicht im Betriebe beschränkt den Kaliumchloridgehalt und zwar in:

1. den Rückständen beim Rohsalzlösen;
2. dem beim Rohsalzlösen abfallenden, Gyps und Kieserit en den Schlamm;
3. dem sogenannten Bühnensalz, welches sich beim Eind der Laugen ausscheidet;

---

1) Ref. ist Hrn. Generaldirector Dr. Borsche (Stassfurt), sowie d ... und Dr. Erchenbrecher (Neu-Stassfurt) für gefällige ... et.

4. den sogenannten Endlaugen, welche als erschöpft die Fabriken ssen.

3) Fabrikation des Kalium-Magnesiumsulfats (bezw. Kalium-s). Die Untersuchung des Rohmaterials (Kainit) und der cte beschränkt sich meistens auf Ermittelung des Kaliumgehaltes; in letzteren wird auch häufig Chlornatrium (bezw.) und Magnesium bestimmt.

rotzdem bei dieser Fabrikation die verschiedensten Verfahren ndet werden, die Laugen entweder mit Chlornatrium, Magnesium- oder Magnesiumchlorid gesättigt sind, so erstreckt sich auch hier lytische Arbeit nur auf Feststellung des Kaliums in den Rück- und in den Endlaugen. — Calciumsulfat und Magnesium- pflegt man nur so weit zu bestimmen, als sie in Lösung gehen und ach den gewöhnlichen analytischen Methoden oder am besten maass- isch nach H. Precht's Verfahren (welches S. 750 beschrieben Dabei ist zu beachten, dass das geglühte wasserfreie Magnesium- in den Düngesalzen sich erst nach längerem Kochen löst [1]).

Ausführung der Untersuchungen [2]). *Wasser.* Die Be- ung geschieht durch Glühen des Chlorkaliums. Handelt es sich Düngesalze, die zuweilen Magnesiumchlorid enthalten, welches Glühen Salzsäure abgeben würde, so muss man die Probe vor dem n mit einer Schicht von reinem, gut ausgeglühtem, gebranntem bedecken, welcher die Salzsäure zurückhält.

Kaliumchlorid im Chlorkalium. Dasselbe wird jetzt mein als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

a) Aelteres Verfahren. Es werden 10 g der sorgfältig zer- nen und gemischten Probe mit destillirtem Wasser in einem Halb- lben gelöst, dann wird bis zur Marke aufgefüllt, woraus man er gut durchgeschüttelten Lösung 10 ccm in eine kleine flache llanschale abpipettirt, nach Zusatz einer genügenden Menge mög- neutraler und kein Chlorür enthaltender Platinchloridlösung auf

---

) Im Handel wird für die Preisbestimmung des Chlorkaliums ein t von 80 Proc. (an Kaliumchlorid) zu Grunde gelegt, wahrscheinlich weil in alpeterfabrikation 100 Thle. Kaliumnitrat 80 Thle. Kaliumchlorid erfordern. für einzelne Zwecke, z. B. für die Fabrikation von Potasche und Kalium- rat, bedingt man neben einem Minimalgehalte an Kaliumchlorid einen algehalt an Natriumchlorid (z. B. min. 98 Proc. KCl, bei max. 0,5 Proc. oder für Salpeterfabrikation bei min. 80 Proc. KCl, max. 0,5 Proc. $MgCl_2$).

Eine Methode der genauen Untersuchung der Stassfurter Salze sich Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl. II, 289 ff.; daselbst (S. 292 ff.) ch ein beachtenswerthes Verfahren der Wägung des Kaliumplatinchlorids mgehung eines gewogenen Filters bei blossen Gehaltsbestimmungen mit- lt.

dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft, nach dem Erkal 98 procentigem Alkohol übergiesst, den Niederschlag auf einem getrockneten und zwischen Uhrgläsern gewogenen Filter samm mit Alkohol von gleicher Stärke auswäscht; Filter mit Inhalt wi ebenfalls bei 110° getrocknet und zwischen denselben Uhrglä wogen. Um das so erhaltene Gewicht des Kaliumplatinchlo Kaliumchlorid zu berechnen, multiplicirt man mit 0,30507; Procentgehalt zu finden, multiplicirt man mit 50 und dividirt d angewandte Substanzmenge.

Gelegentlich vorkommende Differenzen sind fast stets auf Verunrei des Platinchlorids entweder durch Chlorür oder durch Salpetersäur zuführen. Man muss dasselbe deshalb vor dem Gebrauche mit chemis Kaliumchlorid auf seine Reinheit prüfen. Auch die Filter müssen Trocknen mit Alkohol behandelt werden, da derselbe häufig erheblich von Extractivstoffen auszieht.

Enthält die zu untersuchende Substanz Sulfat, so werden 10 g abgewogen und in kochendem Wasser gelöst, worauf man die S säure mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Baryu ausfällt. Man lässt die Lösung mit dem Niederschlage zusam kalten, verdünnt auf genau 500 ccm, schüttelt gut durch, filtr Theil, pipettirt von dem Filtrat 10 ccm ab und verfährt mit di vorher.

b) Precht's Verfahren. In neuerer Zeit hat Precht[1]) be werthe Mittheilungen über die Bestimmung des Kaliumchlorid Stassfurter Salzen gemacht. Er verfährt etwas abweichend oben mitgetheilten Verfahren und zwar wie folgt:

Darstellung des Platinchlorids. Bei der Wiedergewinn Platins aus den bei den Analysen erhaltenen alkoholischen Wass keiten bildet sich beim Eindampfen durch die Gegenwart freie chlorids entzündliches Platinchlorid, ($C_2H_4PtCl_2$), welches durch chlorid und Salmiak nicht mehr gefällt wird, und ausserdem sich, entsprechend der vorhandenen Menge Platinchlorür, ein im t Zustande explosives Pulver ab, welches von der Einwirkung de chlorürs auf Alkohol herrührt. Man reducirt daher die siede holische Platinlösung durch Natriumcarbonat und trägt gleich zu reducirende Kaliumplatinchlorid allmälig in die im Redu griffene Flüssigkeit ein, wobei dasselbe bei genügend vorhanden von Natriumcarbonat ebenfalls reducirt wird. Das reducirte Pl durch Decantation mit Salzsäure und Wasser vollkommen von säure und Kaliumsalzen befreit. Kaliumplatinchlorid allein besten durch Natronlauge von 1,2 specif. Gew. mit achtpro Glycerin reducirt. — Der aus der alkoholischen Lösung reducir mohr enthält mehr oder weniger von der oben erwähnten ver

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 509.

Ptinverbindung, die beim Trocknen auf dem Wasserbade verglimmt, am besten jedoch durch Ausglühen entfernt wird. Der aus Kalium-atinchlorid mit Natronlauge und Glycerin erhaltene Platinmohr enthält inen in Königswasser schwer löslichen Körper nicht, sondern löst sich icht in Salpetersalzsäure; ein unlöslicher Rückstand kann aus Baryum-ulfat oder aus Iridium bestehen, welches in geglühtem Zustande un-slich ist. — Die Darstellung des Platinchlorids geschieht bei mässiger Wärme unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure. Die stark concen-rirte Platinlösung enthält stets Chlorür, welches bei niederer Tempe-atur auf dem Wasserbade durch rauchende Salzsäure und wenig Salpeter-äure in Chlorid übergeführt wird. Ueberschüssige Salpetersäure bedingt e Bildung von Stickoxydplatinchlorid und ist durch abwechselnden usatz von Salzsäure und Wasser fortzuschaffen. Das Stickoxydplatin-hlorid, ein zerfliessliches pomeranzengelbes Krystallpulver, zersetzt sich it Wasser unter Bildung von Salpetrigsäure, deren Auftreten ein scharfes rkennungsmittel für diese Verbindung ist: $2\,NOCl . PtCl_4 + H_2O = HCl + PtCl_4 + N_2O_3$. — Gute Platinlösung soll möglichst frei von alpetersäure, Salzsäure und Platinchlorür sein; es gelingt dies jedoch ur bei sorgfältiger und zeitraubender Arbeit. Gegenwart von Platin-hlorür schadet mehr als die von Salpetersäure, welche letztere die öslichkeit des Kaliumplatinchlorids um ein Geringes vermehrt, während s beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol sich theilweise abscheidende latinchlorür dem Kaliumplatinchlorid sich beimengt. Werden iridium-altige alte Platingeräthe zur Darstellung des Platinchlorids verwendet, o geht Iridium mit in Lösung und man erhält braunes Platinchlorid, elches aussieht, als sei Platinchlorür darin gelöst. Da das Atomgewicht es Iridiums von dem des Platins nur wenig abweicht, durch Kalium-hlorid auch zuerst das Platin gefällt wird, so ist wenig Iridium in der ösung nicht störend. Das verwendete Platinchlorid muss vollständig slich in Alkohol sein und mit reinem Kaliumchlorid das berechnete ewicht an Kaliumplatinchlorid liefern.

Bei der Analyse ist der Gehalt der Platinlösung annähernd mit ilfe der folgenden Tabelle, welche den Gehalt an Platinchlorid in rocenten bei nebenstehendem specifischem Gewicht angiebt, zu ermitteln.

Kaliumplatinchlorid löst sich in 42600 Thln. absolutem Alkohol, in 7300 Thln. Alkohol von 96 Gew.-Proc. und in 26400 Thln. Alkohol von) Proc.; dagegen enthält eine Lösung von $2\,NaCl . PtCl_4$ in absolutem lkohol 48,3 Proc., wenn das Salz vorher entwässert war. Leicht löslich nd auch die entsprechenden Verbindungen des Magnesiums und Calciums, gegen zersetzt sich die Baryumverbindung.

Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.	Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.	Proc. $PtCl_4$	Specif. G
1	1,009	18	1,188	35	1,450
2	1,018	19	1,201	36	1,469
3	1,027	20	1,214	37	1,488
4	1,036	21	1,227	38	1,500
5	1,046	22	1,242	39	1,523
6	1,056	23	1,256	40	1,546
7	1,066	24	1,270	41	1,568
8	1,076	25	1,285	42	1,591
9	1,086	26	1,300	43	1,615
10	1,097	27	1,315	44	1,641
11	1,108	28	1,330	45	1,666
12	1,119	29	1,346	46	1,688
13	1,130	30	1,362	47	1,712
14	1,141	31	1,378	48	1,736
15	1,153	32	1,395	49	1,760
16	1,165	33	1,413	50	1,785
17	1,176	34	1,431		

Ausführung der Analyse [1]). Hierbei wird die Fällung Schwefelsäure in einem zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ gefüllten Halbliterkolben bei bis 90° in einer Lösung vorgenommen, welche auf 1 Thl. Salz 0,5 T Salzsäure enthält, indem man nach und nach zu der häufig zum Sie erhitzten Flüssigkeit so viel Baryumchloridlösung hinzufügt, dass Schwefelsäure genau gefällt wird. Man erhält krystallinisches, schnell absetzendes Baryumsulfat. Nun wird der Kolben abgekühlt bis zur Marke gefüllt, dann wird so viel Wasser nachgegossen, als Volumen des in der Flüssigkeit vorhandenen Baryumsulfats entspr welches sich aus dem specifischen Gewichte 4,2 und aus den gebrauch Cubikcentimetern Barytlösung ergiebt. Ein Ueberschuss von Bary chlorid wird durch einige Tropfen Schwefelsäure beseitigt. Verwen man eine Baryumchloridlösung von bekanntem Gehalt (am besten 10 wasserfreies Salz im Liter), so kann man (bei den sich nahezu gle bleibenden Producten der Kalisalzbergwerke — Kainit und Carnallit sofort die annähernd richtige Menge Baryumchlorid zusetzen und er durch die dann folgende genaue Fällung gleichzeitig eine Schwef säurebestimmung.

[1]) Siehe auch das etwas modificirte Verfahren unter Potasche (S. nach West und Zuckschwert, welches auch in Lunge's Taschenb für Sodafabrikation Aufnahme gefunden hat.

Das Ausfällen der Schwefelsäure in neutraler Lösung ist nicht zulässig, weil in der trüben Lösung das Ende der Fällung nicht zu beobachten ist, noch mehr aber, weil das aus neutraler Lösung gefällte Baryumsulfat viel Kaliumsulfat niederschlägt, wodurch Abweichungen bis zu 1 Proc. hervorgerufen werden können. Eine geringe Menge Schwefelsäure darf zugegen sein, wenn die Lösung nicht vollständig zur Trockne verdampft wird.

Zur Fällung mittelst Platinchlorid nimmt man 0,2 bis 1 g Substanz, je nach dem Gehalte an Kaliumchlorid. Um Rechnungen zu vermeiden, ist es bequem, 15,281 g in 0,5 Liter zu lösen und 10 ccm zur Fällung zu verwenden, so dass jedes Milligramm Kaliumplatinchlorid 0,1 Proc. Kaliumchlorid, oder bei der Lösung von 17,847 g in gleicher Weise 0,1 Proc. Kaliumsulfat angiebt. Zur Erzielung grösserer Genauigkeit nimmt man vom bergmännisch gewonnenen Carnallit mit 16 Proc. Kaliumchlorid vortheilhaft 1 g (in 25 ccm einer Lösung von 20 g in 1/2 Liter). Die Wägung geschieht auf einer kleinen Handwage, zu welcher man sich ein bestimmtes Gewicht für Kaliumchlorid und ein anderes für Kaliumsulfat von der angegebenen Schwere herstellen lässt [1]).

Die mit genügender Menge von Platinchlorid versetzte Lösung wird auf dem Wasserbade so weit eingedampft, dass beim Erkalten die syrupdicke Flüssigkeit schnell in feinen Krystallen anschiesst; es sollen sich aber keine grösseren Krystalle von Natriumplatinchlorid bilden, da diese das Auswaschen sehr erschweren. Ist neben Kaliumplatinchlorid nur Natriumplatinchlorid vorhanden, so kann man mit Vortheil die Lösung vollständig bis zur Trockne verdampfen, um das Natriumplatinchlorid zu entwässern, wodurch eine grössere Löslichkeit desselben in absolutem Alkohol erreicht wird. Das Auswaschen geschieht in der Porcellanschale durch Decantiren mit absolutem Alkohol, wobei der Abdampfrückstand mit einem Glasstabe fein zerrieben wird. Die aus der Porcellanschale abgegossene Flüssigkeit wird mit Hülfe eines Saugapparates durch ein gewogenes Filter filtrirt, erst wenn das Auswaschen beendet ist, wird das Kaliumplatinchlorid auf das Filter gebracht. Durch Reiben mit dem Glasstabe entfernt man die letzte Spur Kaliumplatinchlorid von der Wandung der Porcellanschale. Die zuerst aufgegossene Flüssigkeit, welche viel Platinsalze gelöst enthält, darf den Rand des Filters nicht berühren, weil dadurch das Auswaschen erschwert wird, was sich beim Trocknen des Filters durch einen gefärbten Rand zu erkennen giebt. In der Regel kann man annehmen, dass ein vollständiges Auswaschen mit 60 bis 70 ccm Alkohol in 10 Minuten erreicht wird. Eine Mischung von Alkohol und Aether ist unvortheilhaft, weil Natriumplatinchlorid in derselben sehr schwer löslich ist; wohl aber ist es zu empfehlen, mit heissem Alkohol auszuwaschen, da dieser die Natriumverbindung be-

---

1) Precht bezog solche Gewichte von dem Mechaniker Westphal in Celle für 1,50 Mk.

mit ist es möglich, aus einer grösseren Quantität Chlorkalium eine lzlösung herzustellen, welche aus etwa gleichen Theilen Chlornatrium ıd Chlorkalium besteht.

Am schnellsten gelangt man zum Ziele, wenn man in folgender ʳeise verfährt:

Man bringt 20 g von dem fein zerriebenen 98procentigen Chlorалium in ein auf 110 ccm graduirtes Kölbchen (10 ccm entsprechen dem olum des angewandten Chlorkaliums), füllt etwa zu $^3/_4$ mit 90procengem Alkohol; schüttelt öfter um, wobei sämmtliches Chlornatrium in ösung geht, setzt nach $^1/_2$ Stunde $^1/_2$ ccm einer 10procentigen Kaliumırbonatlösung hinzu, um Chlormagnesium als Carbonat zu fällen, füllt erauf bis zur Marke auf und schüttelt wiederum um. Nachdem sich e Flüssigkeit geklärt hat, hebt man mit der Pipette 50 ccm ab, dampft einer Platinschale ein, glüht gelinde und wägt. Im Glührückstand ırd das Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium ıs der Differenz berechnet.

V. Erchenbrecher (Privatmittheilung) löst den Glührückstand in . 25 ccm Wasser, titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung (mit Kaliumchromat s Indicator), zieht das Gewicht der Chloralkalien von dem, den verauchten Cubikcentimetern Silberlösung in der auf folgender Seite stehenn Tabelle entsprechenden Werthe ab, multiplicirt mit 36,4 und erhält direct das Chlornatrium in Procenten. Auf diese Weise können in ner Stunde von einem Analytiker mehrere Chlornatriumbestimmungen it grosser Genauigkeit (Differenzen nicht über 0,03 Proc.) ausgeführt erden.

b) Gilt es in kochsalzreichen Producten, in Düngesalz, Kieserit, ler Kainit und Carnallit, eine rasche, wenn auch nicht absolut genaue estimmung des Chlornatriums auszuführen, z. B. für die Steuerbehörde ulässig max. 36 Proc. NaCl), so kann man sich mit Vortheil folgender lethode bedienen [1]).

Es werden 20 g Substanz in 500 ccm Wasser gelöst. In 250 ccm, elche in einen $^1/_2$-Literkolben abfiltrirt sind, wird die Schwefelsäure ach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gefällt, darauf wird mit Kalkmilch ı. $^1/_4$ Stunde gekocht und mit Berücksichtigung des Volumens des iederschlages zu 500 ccm aufgefüllt. In einem abfiltrirten Theile wird er Kalk mit Ammoncarbonat bei 60 bis 70° ausgefällt, worauf wieder n bestimmter Theil (50 ccm) filtrirt, in einer Platinschale eingedampft, hwach geglüht und gewogen wird. Aus dem so erhaltenen Gewicht n Chlorkalium und Chlornatrium kann letzteres durch eine Chlorer Kaliumbestimmung berechnet werden.

Schwefelsäure und Sulfate. a) Zur Bestimmung der Schwefelıre in den Stassfurter Salzen verfährt Precht [2]) folgendermaassen: Er

---

[1]) Privatmittheilung von Herrn Dr. Erchenbrecher.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 521.

$\frac{1}{10}$-Normal-silberlösung Cubikcentimeter			$\frac{1}{10}$-Normal-silberlösung Cubikcentimeter			$\frac{1}{10}$-Normal-silberlösung Cubikcentimeter		
5,0	=	0,0373	9,0	=	0,0671	13,0	=	0,0970
1	=	380	1	=	679	1	=	977
2	=	388	2	=	686	2	=	985
3	=	395	3	=	694	3	=	992
4	=	403	4	=	701	4	=	1000
5	=	410	5	=	709	5	=	1007
6	=	418	6	=	716	6	=	1015
7	=	425	7	=	724	7	=	1022
8	=	433	8	=	731	8	=	1029
9	=	440	9	=	739	9	=	1037
6,0	=	448	10,0	=	746	14,0	=	1044
1	=	455	1	=	753	1	=	1052
2	=	463	2	=	761	2	=	1059
3	=	470	3	=	768	3	=	1067
4	=	477	4	=	776	4	=	1074
5	=	485	5	=	783	5	=	1082
6	=	492	6	=	791	6	=	1089
7	=	500	7	=	798	7	=	1097
8	=	507	8	=	806	8	=	1104
9	=	515	9	=	813	9	=	1112
7,0	=	522	11,0	=	821	15,0	=	1119
1	=	530	1	=	828			
2	=	537	2	=	836			
3	=	545	3	=	843			
4	=	552	4	=	850			
5	=	560	5	=	858			
6	=	567	6	=	865			
7	=	574	7	=	873			
8	=	582	8	=	880			
9	=	589	9	=	888			
8,0	=	597	12,0	=	895			
1	=	604	1	=	903			
2	=	612	2	=	910			
3	=	619	3	=	918			
4	=	627	4	=	925			
5	=	634	5	=	933			
6	=	642	6	=	940			
7	=	649	7	=	947			
8	=	656	8	=	955			
9	=	664	9	=	962			

verwahrt Normalbaryumchloridlösung (104 g wasserfreies Salz in 1 Liter), nit einer 1 cm hohen Schicht Petroleumäther bedeckt, in einer hochstehenlen, geschlossenen Flasche, aus der die Lösung von unten in die Bürette einfliesst. Besitzen die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht mehr die zum Ausfliessen der Flüssigkeit erforderliche Tension, so lässt man durch Oeffnen eines Glasrohres mit Quetschhahn Luft einströmen, auf diese Weise schützt man die Lösung vor Verdunstung. Lässt sich in einer rch Thon etc. getrübten Lösung der Sulfate die Endreaction nicht nnen, so fällt man nach einer vom Verfasser angewandten

dification der Wildenstein'schen Methode (S. 693) das überschüssig gesetzte Baryumchlorid mit Kaliumchromatlösung von bekanntem halt und titrirt den Ueberschuss des letzteren mittelst Eisenoxydulzlösung. Zu der mit Baryumchlorid gefällten Lösung setzt man 10 ccm liumchromatlösung, von der 2 Vol. 1 Vol. Baryumchlorid entsprechen, utralisirt mit Natronlauge, bis die Farbe von Roth in Gelb umschlägt eberschuss schadet nicht) und lässt abkühlen. Bei nicht genügend rvortretender Gelbfärbung setzt man nochmals 10 ccm Kaliumchromatsung hinzu, bis die gelbe Farbe andauernd erscheint. Man füllt dann n Halbliterkolben bis zur Marke und titrirt 50 ccm eines filtrirten eils der Lösung mit angesäuerter Eisenvitriollösung solcher Concenation, dass 10 Vol. derselben durch 1 Vol. Kaliumchromat oxydirt erden und lässt die Eisenoxydullösung zu der mit Schwefelsäure angeuerten Chromsäurelösung fliessen, bis die gelbe Farbe verschwindet d die grüne hervortritt. Die genaue Bestimmung geschieht durch ipfelprobe mit Kaliumferricyanid. Die Eisenvitriollösung wird wie nnchlorürlösung nach Fresenius [1]) aufbewahrt. Die Berechnung ist nfach: $\frac{10\,\text{ccm FeO}}{2}$ ergiebt den Ueberschuss der zugesetzten Baryumloridlösung und jeder Cubikcentimeter der letzteren zeigt 40 mg SO_3 i. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn keine Chromsäure ducirenden oder Eisenoxydul oxydirenden Substanzen zugegen sind. e eignet sich namentlich zur gleichzeitigen Vornahme einer grösseren zahl von Bestimmungen bei annähernd bekanntem Schwefelsäurehalt.

b) Für die Bestimmung des Kaliumsulfats im Kainit hat Precht [2]) eine Methode vorgeschlagen, welche sich auf die Thatsache itzt, dass im Kainit nur der Gehalt an Chlornatrium wechselt, der n Thon und Anhydrit constant ist. Der Chlorgehalt im Kainit $_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$) beträgt 14,28 Proc., im Chlornatrium 60,61 Proc. i einer Zunahme von 1 Proc. Cl resp. 2,16 Proc. NaCl findet eine nahme von 0,76 Proc. Kaliumsulfat statt. Man braucht also nur den lorgehalt maassanalytisch zu bestimmen und kann in einer Tabelle rect den Gehalt an Kaliumsulfat ablesen. Die Abweichungen betragen cht mehr als 0,3 Proc. und zwar zu Ungunsten des Kaliumsulfats. Zur sführung werden 10 g fein gemahlener Kainit in 500 ccm Wasser gelöst d ohne zu filtriren 20 ccm = 0,4 g Kainit mit Zehntelnormalsilbersung (S. 760) titrirt.

Nach der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung rd aus einer Tabelle der Gehalt an Kaliumsulfat abgelesen. Die erthe für ganze Cubikcentimeter sind folgende:

---

[1]) Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, S. 290.
[2]) Chem. Industrie 1881, S. 4.

Zehntelnormalsilberlösung Cubikcentimeter	Kaliumsulfat Proc.	Chlornatrium Proc.
24	29,33	15,17
25	28,67	17,08
26	27,89	19,00
27	27,21	21,09
28	26,55	22,80
29	25,87	24,68
30	25,11	26,60
31	24,53	28,63
32	23,84	30,54
33	23,18	32,40
34	22,52	34,32

Magnesium. Zur Bestimmung desselben auf maassanalytischem Wege bedient sich H. Precht[1]) folgender Methode: 10 g Substanz werden mit 50 ccm Kalilauge kochend heiss gefällt, wenn weniger, und mit 100 ccm, wenn mehr als 50 Proc. Magnesiumsulfat in der Substanz enthalten sind. 50 ccm der Kalilauge neutralisiren 100 ccm Normalschwefelsäure. Erzeugt die Kalilauge zuletzt keinen Niederschlag mehr, so füllt man zu 500 ccm auf, lässt nach kräftigem Umschütteln 30 Minuten stehen und hebt 50 ccm der über der abgeschiedenen Magnesia stehenden klaren Lösung zum Zurücktitriren mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure ab, aus deren Verbrauch der Magnesiumgehalt sich ergiebt. Die Fehlerquellen bedingen ein um 0,3 Proc. zu niedriges Resultat; der gefundene Gehalt ist daher um 0,3 Proc. zu erhöhen.

Diese Methode ist auf alle in Wasser löslichen Magnesiumsalze bei Abwesenheit von Ammoniak und Metallsalzen anwendbar. Freie Säure wird zuvor mit Kalilauge neutralisirt, Kalksalze (auch Gyps) müssen vorher mit neutralem Kaliumoxalat ausgefällt worden sein.

Zur quantitativen Bestimmung von Carnallit, Kainit, Kieserit und Steinsalz neben einander behandelt man das Gemenge mit absolutem Alkohol, der nur das Chlormagnesium aus dem Carnallit ($KCl, MgCl_2 + 6 H_2O$), nicht aus dem Kainit ($K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6 H_2O$) aufnimmt. Aus der volumetrischen Bestimmung des Chlormagnesiums ergiebt sich dann der Gehalt an Chlorkalium im Carnallit.

Bromfabrikation. Innerhalb derselben findet eine analytische Controle, da die in den dazu verwandten Endlaugen der Stassfurter Industrie enthaltenen kleinen Mengen Brom kaum verschieden sind, selten statt.

Bei Bestimmung des Broms wird nach der bekannten Differenzmethode verfahren, indem Silberbromid und -chlorid erst zusammen gefällt und gewogen, dann im Chlorstrome geglüht und wieder gewogen werden.

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 438.

6) Kalisalpeter aus Chilisalpeter[1]).

Uebersicht. Die Rohstoffe (Chilisalpeter und Chlorkalium) ›wie das Erzeugniss (Kalisalpeter) werden durch Analyse, der Be- -ieb wird durch regelmässige Ermittelung des specifischen Gewichts aller augen und Waschwasser mittelst Baumé'scher Aräometer beaufsichtigt.

Rohstoff. 1) **Chilisalpeter.** Siehe Abschnitt 3 dieses Capitels Salpetersäure") S. 733 u. 734.

2) **Chlorkalium.** Der Gehalt an Kaliumchlorid (durchschnittlich ‡ bis 88 Proc.) wird in bekannter Weise mittelst Platinchlorid festgestellt . 741).

Betrieb. 1) **Laugen.** *Aräometrische Bestimmungen.* Da e Laugen und Waschwasser ein um so geringeres specifisches Gewicht igen, je mehr sie sich einer mit nur einem Salze gesättigten Lösung hern, so lässt sich aus der Abnahme des specifischen Gewichts der vom lpeter, bezw. Kochsalz nach einander ablaufenden Waschlaugen auch ; Abnahme der beigemengten Salze bis auf den jedesmal gewünschten ocentsatz verfolgen. Wird z. B. zur Entfernung des Natriumchlorids s dem Rohkalisalpeter, welches durchschnittlich noch 11 bis 13 Proc. m Kaliumnitrat beträgt, der Rohkalisalpeter zuerst mit kalt gesättigter lisalpeterlauge von nur etwa 2 Proc. Natriumchloridgehalt und 20° B. d zuletzt mit Wasser gewaschen, so braucht man dieses in der Regel r so lange fortzusetzen, bis die ablaufende Lauge 20° B. oder weniger eicht hat. Wenn, wie gewöhnlich, ein drei- bis viermaliges Waschen t Lauge und ein einmaliges mit Wasser genügt, so zeigen die ab- ıfenden Laugen etwa folgende specifische Gewichte: Erste Lauge 40 : 38° B., zweite 37 bis 34° B., dritte 30 bis 28° B., vierte 26 bis 24° B., ıfte 20 bis 17° B. Der Rohsalpeter enthält dann nur noch etwa 0,4 › 0,2 Proc. Natriumchlorid und ist zum Raffiniren rein genug. Wird nn der durch Umlösen raffinirte Salpeter wie gewöhnlich noch zwei- ; dreimal mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Lauge etwa 12° B. gt, so beträgt der Gehalt des Salpeters an Natriumchlorid weniger als ›1 Proc. Natriumchlorid. Das erste Waschwasser läuft dann mit etwa bis 24° B. ab und enthält in 100 ccm 3,0 bis 2,0 g Natriumchlorid, s zweite mit 17 bis 15° B. und enthält 0,4 bis 0,2 g in 100 ccm, das tte mit 12 bis 10° B., es enthält 0,05 g Natriumchlorid in 100 ccm. —

---

[1]) Ref. ist Herrn Dr. Behagel von Adlerskron (Höchst a. Rh.) und rrn Dr. Fr. Vorster in Kalk für gefällige Gewähr von Auskunft sehr ver- chtet.

› Reinheit bis zu 0,01 Proc. Chlor zu garantiren —, 0,2 Feuchtigkeit l Spuren von mechanischen Verunreinigungen, sehr selten noch Spuren Natriumnitrat und Magnesiumnitrat oder Magnesiumchlorid (bei ı wiederholten Laugen und Waschen des Rohsalpeters zur Entfernung Natriumchlorids gehen die geringen in demselben vorhandenen Menschon mit den ersten Waschlaugen vollständig fort). — Chlor, ŗnesium- und Natriumnitrat werden durch die sogen. chemischen peterproben bestimmt. Die sogen. empirischen Salpeterproben gen in deutschen Salpeterfabriken nicht angewandt zu werden und n daher im Folgenden nur kurz charakterisirt. Meistens begnügt ı sich mit der Prüfung auf Natriumchlorid.

Empirische Salpeterproben. 1. Die sogenannte schwe:he Probe von Schwarz (Probe auf den Bruch) beruht darauf, dass hmolzener Salpeter einen um so strahligeren Bruch zeigt, je reiner ;t. Schon $2^1/_2$ Proc. Natriumchlorid oder Natriumnitrat bewirken das chwinden des strahligen Gefüges; aber die Abnahme des letzteren em Natriumchloridgehalt nicht proportional.

2. Die französische Methode von Riffault gründet sich auf die sache, dass eine reine, bei einer bestimmten Temperatur gesättigte ›terlösung bei dieser Temperatur keinen Salpeter, sondern nur fremde zu lösen vermag. Behandelt man daher eine grössere Menge der benen Probe wiederholt mit reinen Salpeterlösungen, so drückt das cht des zurückbleibenden Salpeters den Gehalt der Probe an Kaliumt aus. Man findet denselben erfahrungsmässig stets um 2 Proc. zu (durch Verdunstung von Wasser der Lösung beim Filtriren, Trockı. s. w.). Fehlerquellen liegen ausserdem darin, dass die im Salpeter enthaltenen Verunreinigungen, welche sich nicht in Salpeterlösung (z. B. mechanische Beimengungen), als reiner Salpeter gefunden en, ferner dass eine gesättigte Salpeterlösung nach der Aufnahme Natriumchlorid wahrscheinlich in Folge theilweiser Umsetzung $O_3 + NaCl = NaNO_3 + KCl$) im Stande ist, neue Mengen von :ter aufzunehmen. Dadurch sind Schwankungen bis zu $2^1/_2$ Proc. ıgt.

3. Die österreichische Salpeterprobe von Huss gründet sich uf, dass eine Salpeterlösung Krystalle abscheidet, sobald die Tempe- unter den Sättigungspunkt fällt; 40 Theile Kaliumnitrat, in 100 Thln. ser von 56,25° C. gelöst, beginnen bei 25,31° C. zu krystallisiren. 'heile eines zu prüfenden Salpeters, unter obigen Verhältnissen gelöst, en sich bei einer um so viel niedrigeren Temperatur abzuscheiden ngen, als sie fremde Salze enthalten. Eine von Huss entworfene lle gestattet, die Menge der letzteren aus der Temperatur, bei der Krystallisation begonnen, abzulesen. Die Probe ist genau, wenn das während des Lösens verdampfte Wasser wieder ersetzt, ferner varme Lösung zur Entfernung unlöslicher Stoffe, welche die Kry-

stallisation beschleunigen würden, rasch filtrirt und das Thermome genau controlirt.

Chemische Salpeterprobe. 1) Gehalt an Chlor. Auf d selbe wird meist nur qualitativ mit Silbernitrat in einem Probirröhrc geprüft, da bei einiger Uebung aus der Stärke der Trübung der G der Reinheit des Salpeters sicher beurtheilt werden kann. Nur (selt wenn die Trübung verhältnissmässig stark ist, wird eine quantitati Chlorbestimmung vorgenommen. Durch Titriren mit Silbernitrat ist d nicht möglich, da sich die Endreaction bei so grossem Ueberschusse v Kaliumnitrat, wie hier vorhanden, nicht sicher erkennen lässt u immer erst dann deutlich eintritt, wenn bereits Silberlösung im Ueb schuss zugesetzt worden ist. Man würde daher stets zu viel Chlor fin und schlägt deshalb den gewichtsanalytischen Weg ein. Es wer zweckmässig 250 bis 500 g Kalisalpeter angewandt, da bei kleine Mengen von Substanz eine genaue Bestimmung schwer zu erzielen

Nach gefälliger Mittheilung von Herrn Fr. Vorster geschieht Prüfung in der Art, dass 10 g des Salpeters in wenig Wasser gelöst mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung titrirt werden unter Anwendung von kaliumchromat als Indicator. Es muss bei Verbrauch von 0,3 ccm Si lösung deutliche Rothfärbung eintreten; geschieht dies, so würde gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors unter 0,01 Proc. NaCl geben.

2) Gehalt an Magnesiumsalzen. Man versetzt eine gesät Salpeterlösung (50 bis 100 g Salpeter) mit Ammoniak und Binatr phosphatlösung. Da stets nur Spuren von Magnesiumsalzen vorha sind, so entsteht ein Niederschlag oft erst nach 12 Stunden.

3) Gehalt an Natriumnitrat. Die Prüfung wird am be nach Nöllner's Verfahren[1]) mit Hülfe des Mikroskops ausgef Man lässt zu diesem Zweck, um das Natriumnitrat in möglichst w Flüssigkeit zu concentriren, den Salpeter einige Stunden an der stehen, wobei das Natriumnitrat zerfliesst und sich auf einem Tri durch wenig Wasser vorwaltend auslaugen lässt. Man dampft die L ein, lässt krystallisiren und die Krystalle abermals zur Zerfliessung Natriumnitrats stehen, laugt wieder aus und so fort, bis man eine natriumnitratreiche Flüssigkeit erhalten hat, die man krystallisiren l Dabei giebt Kaliumsalpeter Prismen, Natriumsalpeter Rhomboeder, Kali chlorid und Natriumchlorid geben Würfel mit Treppen, die man, beson mit dem Polarisationsmikroskop gesehen, deutlich unterscheiden kan

[1]) Dingl. Journ. **186** [1867], 333.

Ammoniakverbindungen aus Gaswasser[1]).

Uebersicht. Das von den Gasanstalten gelieferte und in neuerer t als Nebenproduct bei der Steinkohlenverkokung gewonnene Ammokwasser wird gewöhnlich nur in roher Weise mit dem Aräometer seinen Gehalt an Ammoniak geprüft. Von den Erzeugnissen ersucht man das Aetzammoniak auf seine Stärke und Reinheit, das monsulfat auf Abwesenheit von Ammoniumcyanid und -Sulfocyanid, es hauptsächlich für die Landwirthschaft verwandt wird und diese anreinigungen Pflanzengifte sind.

Rohstoff. Gaswasser. Dasselbe enthält neben dem Hauptandtheile, den Ammoncarbonaten (Gehalt 0,3 bis 3 Proc.), ine Mengen von Ammonhydrosulfid, -chlorid, -hyposulfit, -cyanid l -rhodanid. Die Prüfung geschieht gewöhnlich vermittelst der umé-Spindel[2]), indem man hier einen Grad Baumé einem Gehalte etwa 0,6 Proc. NH_3 entsprechend annimmt. Da das Gaswasser hselnde Mengen von Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen enthält das Mengenverhältniss der verschiedenen Bestandtheile kein festendes ist, so liefert diese Methode nur annähernde Werthe. Bei arbeitung von Gaswässern derselben Gasanstalt reicht jedoch die Bemung des specifischen Gewichts, wenn sie von Zeit zu Zeit durch Ammoniakbestimmung controlirt wird, aus. — Ein Verfahren zur auen Analyse des Gaswassers s. Mohr, Titrirmethode, 5. Aufl., 74. Nach Chem. Ind. 1883, S. 209 hat S. Dyson im Journ. soc. n. ind. 1883, p. 229 eine ausführliche Arbeit über qualitative und ntitative Untersuchung des Gaswassers veröffentlicht.

Ammoniakbestimmung. Diese geschieht in bekannter Weise ch Titriren. Man muss dabei beachten, dass die Flüssigkeit nach Ansäuern bis zur vollständigen Verjagung des Kohlendioxyds im hen gehalten wird. Als Indicator ist alkoholische Corallinlösung r zu empfehlen. Sie gestattet viel schärfer als Lackmus die Farbenerung in der gefärbten Flüssigkeit zu erkennen und lässt sich unverdert aufbewahren.

Bestimmung aller, auch der nicht alkalisch reagirenn Ammoniumsalze. Eine solche ist nur selten nöthig, da die nge dieser Salze in den meisten Gaswässern überhaupt nicht bedeutend t und bei Anwendung derselben Kohlen (zur Gasfabrikation) nur wenig

[1]) Ref. ist Herrn Dr. B. Jaffé (Berlin) für gefällige Auskunftertheilung hr verpflichtet.
[2]) Vergleiche S. 684.

wechselt. Sie geschieht in bekannter Weise durch Destillation des wassers mit Kalkmilch oder Natronlauge, Auffangen des Destillats Normalsäure und Zurücktitriren.

Erzeugniss bezw. **Betrieb.** 1) **Aetzammoniak.** Dieses man auf seine Stärke mittelst des Aräometers. Das specifische Gew der verschiedenen im Handel verlangten Sorten schwankt zwischen und 0,895. Hinsichtlich der Reinheit verlangt man von den technischen Zwecken verwandten Producte, dass es farblos, und frei von Ammonhydrosulfid sei, auf welch' letzteres in bekan Weise geprüft wird. Die reineren Sorten dürfen auch kein sogen tes Empyreuma enthalten. Ist dies dennoch der Fall, so färbt sich Ammoniak beim Neutralisiren mit Schwefel- oder Salpetersäure grün gelb bis roth und zeigt nach dem Neutralisiren einen eigenthümli Geruch. Die ganz reinen Sorten endlich sollen absolut frei von und Chlor sein und dürfen daher nach dem Neutralisiren durch Si nitrat nicht getrübt werden.

Nach Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 2) kommt von den Tab über den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit nur die von Carius Wahrheit nahe. Dieselbe ist deshalb nebenstehend abgedruckt.

2) **Schwefelsaures Ammoniak**[1]. Die Bestimmung des S stoffs geschieht in den Fabriken häufig durch Verbrennen mit Natron das Verfahren ist aber schon deswegen ungenau, weil es mit zu ger Menge Substanz ausgeführt wird und weil sich aus einem Posten vielen Tonnen eine Probe von wenigen Decigrammen nicht genau lässt. Genauer verfährt man daher nach dem oben erwähnten Verfa Austreiben des Ammoniaks aus einer bestimmten Menge durch K mit Alkalilauge, Auffangen desselben in Normalsäure und Zurücktit Die Prüfung auf Ammoniumrhodanid erfolgt qualitativ durch Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung (vergl. auch Lunge, Taschenbuch Soda, Pottasche und Ammoniakfabrikation, S. 173).

3) **Salmiak.** Derselbe kommt krystallisirt, sublimirt und in form in den Handel. Er wird auf nichtflüchtige Beimengun (auch auf Metalle) in bekannter Weise geprüft. — Der sublimirte Sal ist reiner als der auf anderem Wege gewonnene.

4) **Kohlensaures Ammoniak** (von wechselnder Zusammensetzu Es wird auf Schwefelsäure, Salzsäure, nichtflüchtige Bei gungen (Kalk, Blei) und Hyposulfit, auf letztere durch Versetzen Essigsäure und Silbernitrat (bei Gegenwart von Hyposulfit entsteht weisser, sich bald schwärzender Niederschlag) geprüft.

---

[1] S. das Nähere im Cap. „Handelsdünger".

belle über das specif. Gewicht von Ammoniakflüssigkeit bei 14⁰ nach Carius.

	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak
44	36,0	0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
48	35,8	0,8981	29,8	0,9139	23,8	0,9321	17,8	0,9527	11,8	0,9757	5,8
52	35,6	0,8986	29,6	0,9145	23,6	0,9327	17,6	0,9534	11,6	0,9765	5,6
56	35,4	0,8991	29,4	0,9150	28,4	0,9333	17,4	0,9542	11,4	0,9773	5,4
0	35,2	0,8996	29,2	0,9156	23,2	0,9340	17,2	0,9549	11,2	0,9781	5,2
4	35,0	0,9001	29,0	0,9162	23,0	0,9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
8	34,8	0,9006	28,8	0,9168	22,8	0,9353	16,8	0,9563	10,8	0,9799	4,8
2	34,6	0,9011	28,6	0,9174	23,6	0,9360	16,6	0,9571	10,6	0,9807	4,6
7	34,4	0,9016	28,4	0,9180	22,4	0,9366	16,4	0,9578	10,4	0,9815	4,4
1	34,2	0,9021	28,2	0,9185	22,2	0,9373	16,2	0,9586	10,2	0,9823	4,2
	34,0	0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
	33,8	0,9031	27,8	0,9197	21,8	0,9386	15,8	0,9601	9,8	0,9839	3,8
	33,6	0,9036	27,6	0,9203	21,6	0,9393	15,6	0,9608	9,6	0,9847	3,6
	33,4	0,9041	27,4	0,9209	21,4	0,9400	15,4	0,9616	9,4	0,9855	3,4
	33,2	0,9047	27,2	0,9215	21,2	0,9407	15,2	0,9623	9,2	0,9863	3,2
	33,0	0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
	32,8	0,9057	26,8	0,9227	20,8	0,9420	14,8	0,9639	8,8	0,9882	2,8
	32,6	0,9063	26,6	0,9233	20,6	0,9427	14,6	0,9647	8,6	0,9890	2,6
	32,4	0,9068	26,4	0,9239	20,4	0,9434	14,4	0,9654	8,4	0,9899	2,4
	32,2	0,9073	26,2	0,9245	20,2	0,9441	14,2	0,9662	8,2	0,9907	2,2
	32,0	0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
	31,8	0,9083	25,8	0,9257	19,8	0,9456	13,8	0,9677	7,8	0,9924	1,8
	31,6	0,9089	25,6	0,9264	19,6	0,9463	13,6	0,9685	7,6	0,9932	1,6
	31,4	0,9094	25,4	0,9271	19,4	0,9470	13,4	0,9693	7,4	0,9941	1,4
	31,2	0,9100	25,2	0,9277	19,2	0,9477	13,2	0,9701	7,2	0,9050	1,2
	31,0	0,9106	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0
7	30,8	0,9111	24,8	0,9289	18,8	0,9491	12,8	0,9717	6,8	0,9967	0,8
2	30,6	0,9116	24,6	0,9296	18,6	0,9498	12,6	0,9725	6,6	0,9975	0,6
7	30,4	0,9122	24,4	0,9302	18,4	0,9505	12,4	0,9733	6,4	0,9983	0,4
1	30,2	0,9127	24,2	0,9308	18,2	0,9512	12,2	0,9741	6,2	0,9991	0,2

Lunge hat am oben angegebenen Orte auch nachfolgende
bekannt gegeben.

* Tabelle über das Volumgewicht der Lösungen von ge
lichem kohlensaurem Ammoniak ($H.NH_4.CO_3 + NH_4.CO$
bei 15° C. nach Lunge.

Specif. Gew. bei 15°	Grade Baumé	Grade Twaddell	Grade Fleischer	Procent kohlensaures Ammoniak	Veränder specif. Ge für ±
1,005	0,6	1	0,5	1,66	0,00
1,010	1,4	2	1,0	3,18	0,00
1,015	2,1	3	1,5	4,60	0,00
1,020	2,7	4	2,0	6,04	0,00
1,025	3,4	5	2,5	7,49	0,00
1,030	4,1	6	3,0	8,93	0,00
1,035	4,7	7	3,5	10,35	0,00
1,040	5,4	8	4,0	11,86	0,00
1,045	6,0	9	4,5	13,36	0,00
1,050	6,7	10	5,0	14,83	0,00
1,055	7,4	11	5,5	16,16	0,00
1,060	8,0	12	6,0	17,70	0,00
1,065	8,7	13	6,5	19,18	0,00
1,070	9,4	14	7,0	20,70	0,00
1,075	10,0	15	7,5	22,25	0,00
1,080	10,6	16	8,0	23,78	0,00
1,085	11,2	17	8,5	25,31	0,00
1,090	11,9	18	9,0	26,82	0,00
1,095	12,4	19	9,5	28,33	0,00
1,100	13,0	20	10,0	29,93	0,00
1,105	13,6	21	10,5	31,77	0,00
1,110	14,2	22	11,0	33,45	0,00
1,115	14,9	23	11,5	35,08	0,00
1,120	15,4	24	12,0	36,88	0,00
1,125	16,0	25	12,5	38,71	0,00
1,130	16,5	26	13,0	40,34	0,00
1,135	17,1	27	13,5	42,20	0,00
1,140	17,8	28	14,0	44,29	0,0
1,1414	17,9	28,28	14,14	44,90	0,0

8) Sulfat.

Uebersicht. Rohstoff. Die Untersuchung des Steinsalzes : des Kochsalzes siehe Seite 760. Bezüglich der Rückstände ı der Salpeterfabrikation, des Pfannensteins der Sa- ›n u. s. w., welche mitunter verwandt werden, und der Schwefel- re sei auf die betreffenden Artikel verwiesen. Im Kochsalz ist der alt an Calciumsulfat, der oft auf 8 Proc. steigt, sehr störend, die wefelsäure wird als ungereinigte Kammer-, Pfannen- und Thurmsäure, ›is 60° B. stark, verwandt.

Betrieb und **Erzeugniss.** Bei Untersuchung des Sulfates für eigenen Gebrauch (zur Sodafabrikation) wird meist nur der Ge- an freier Säure [1]) beziehungsweise Mononatriumsulfat und an Natrium- :id ermittelt. In Sulfat für den Verkauf (zur Glasfabrikation etc.) len freie Säure, Wasser, Eisen (dasselbe ist als Ferro- und als Ferri- t vorhanden), Sand, Chlor und Calciumoxyd beziehungsweise Calcium- t bestimmt.

Das Sulfat für den Verkauf stellt eine gelbliche, grünlich weisse, ein weisse, mehr oder weniger feinkörnige Masse dar, welche häufig grösseren, geschmolzenen Klumpen durchsetzt ist, die vielfach Natrium- id enthalten, oft fast ganz daraus bestehen. Je feinkörniger ein t ist, desto besser ist es daher in der Regel. Eine schmutzig graue e und körnig gesinterte Beschaffenheit zeigt unvollständige Um- llung des Kochsalzes an. — Der Gehalt schwankt zwischen 93 und roc. Binatriumsulfat, 0,6 und 2,5 Proc. freier Schwefelsäure, 0,8 und Proc. Calciumsulfat, 0,1 und 2,6 Proc. Natriumchlorid, 0,2 und 'roc. Wasser, 0,1 und 0,5 Proc. in Säuren Unlöslichem; das Sulfat ilt ausserdem wechselnde (kleine) Mengen von Eisen-, Aluminium-, ıter auch von Magnesiumsulfat. Als Grenze für die Brauch- :eit von Sulfat bezeichnet Lunge einen Gehalt von 1 Proc. an umchlorid und $1^1/_2$ Proc. an freier Säure (als SO_3 berechnet), doch ›n beide nicht gleichzeitig vorhanden sein.

Eigenschaften u. s. w. des Sulfates für die Sodafabrikation Abschnitt „Soda", S. 771.

Zur Untersuchung von Sulfat für den Verkauf [2]) befanden bisher drei Verfahren in den Fabriken im Gebrauch. (In manchen

---

[1]) Unter „freier Säure" versteht man meistens nicht nur die geringe Menge efelsäure im Sulfat, welche durch Neutralisiren mit Normalalkali angezeigt sondern auch die an Aluminium und Eisen gebundene. Man berechnet ewöhnlich als Schwefeltrioxyd.

[2]) Genaue analytische Untersuchung s. Fresenius, quant. Analyse, ıfl., 2, 315. Eine Zusammenstellung von Analysen von Sulfat siehe Lunge, ndustrie 2, 10.

ımung vermeiden will, so braucht man gar keinen besonderen Indi- ›r, sondern setzt Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines bleiben- ı Niederschlages erscheinen, welche nunmehr die Sättigung der freien ıre und des Bisulfats anzeigen.

b) Natriumchlorid. Von der für die Bestimmung der Säure ɉefertigten Lösung neutralisirt man 50 ccm mit Normalnatronlauge, setzt mit wenig Kaliumchromatlösung und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal- ıerlösung. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung (nach Abzug von ccm im Ganzen) entspricht 0,146 Proc. NaCl. Man kann sich auch ›r Lösung bedienen, welche im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthält und pro ıkcentimeter 0,001 g NaCl anzeigt; von dieser entspricht im vor- enden Falle jeder Cubikcentimeter 0,025 Proc. NaCl.

c) Eisen. Man löst 10 g Sulfat in Wasser, reducirt die Eisensalze :h etwas Schwefelsäure und Zink zu Oxydul und titrirt mit Cha- eon.

d) In Wasser Unlösliches wird wie gewöhnlich bestimmt.

e) Kalk. Man löst 10 g in Wasser, wenn nöthig mit Zusatz von ıs Salzsäure, setzt Salmiak und Ammoniak hinzu, fällt mit Ammon- at, glüht und wägt als CaO; etwaiges Fe_2O_3 ist in Abzug zu bringen.

f) Magnesia wird im Filtrat von der Kalkbestimmung durch Zusatz Ammonphosphat gefällt; man lässt einige Stunden stehen, filtrirt, :ht mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, trocknet, glüht und wägt Magnesiumpyrophosphat. 1 Thl. derselben ist = 0,36036 MgO.

g) Thonerde. Man fällt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt, glüht Niederschlag, wägt ihn und zieht das Gewicht des nach c) gefunde- Eisenoxyds ab; der Rest = Al_2O_3.

h) Natriumsulfat. Man löst 1 g Sulfat auf, fällt Kalk (zusammen Thonerde und Eisen) wie unter e), filtrirt ab, dampft das Filtrat wenigen Tropfen reiner Schwefelsäure zur Trockne ein, glüht nach tz eines Stückchens Ammoncarbonat und wägt. Von dem gefunde- Gewicht zieht man ab 1) das gefundene Chlornatrium, berechnet auf iumsulfat (1,000 NaCl = 1,2136 $NaSO_4$, oder jeder verbrauchte kcentimeter $^1/_{10}$-Normalsilberlösung = 0,00177 g $NaSO_4$); 2) die ıdene Magnesia, berechnet auf $MgSO_4$ (1,000 MgO = 3,000 $MgSO_4$). Rest entspricht dem in 1 g Sulfat wirklich vorhandenen Na_2SO_4.

B) *Aeltere Verfahren.* a) Um die Summe der freien Säure les Wassers zu ermitteln, glüht man 10 g Sulfat in einer Porcellan- unter Zusatz von etwas Ammoncarbonat und wägt zurück. Die e für sich wird in einer frischen, nicht geglühten Probe aci- isch (wie oben) bestimmt. Die Menge des Eisens ermittelt man, das geglühte Sulfat in Wasser aufgelöst und der Rückstand ab- wird, man wägt ihn, behandelt mit Salzsäure und bestimmt das wie gewöhnlich (fast immer ohne Rücksicht auf etwa in kleinen vorhandenes Al_2O_3); der bei der Behandlung des obigen Rück-

standes mit Salzsäure bleibende Rest gilt als Sand. In de[n] Filtrate werden Chlor und Calcium, ersteres durch Titration, als Oxalat bestimmt.

b) Um das Glühen und damit etwaige Salzsäureverluste zu ve[rmeiden,] trocknet man zur Wasserbestimmung bei 100°, wägt, l[öst] zur Ermittelung des Rückstandes in Wasser, bestimmt das des Rückstandes (Sand und etwas Eisenoxyd) und in vers[chiedenen] Theilen der Lösung (nachdem dieselbe auf ein bestimmtes Volum [gebracht] ist) freie Säure, Chlor, Calcium, Eisen u. s. w.

c) *De Koninck's Methode* [1]). Die Lösung von 50 g Su[lfat] in einen Literkolben filtrirt; den Rückstand wäscht man aus u[nd] ihn. Zur Bestimmung der freien Säure werden vom Filtrate auf 1 Liter gebracht ist, 300 ccm mit Ammoniak titrirt. M[an] davon zu, bis die durch Lackmus geröthete Flüssigkeit sich b[läut] das Eisentrihydroxyd sich niederzuschlagen beginnt; fügt no[ch] mehr Lackmustinctur hinzu und titrirt mit Schwefelsäure, bis die keit eben röthlich erscheint. — Aluminium und Eisen w[erden in] 200 ccm der Lösung nach Zusatz von Chlor- oder Bromwass[er durch] Fällen mit Ammoniak bestimmt, das Calcium in dem Filtr[ate] durch Ammonoxalat. Man bestimmt auch wohl Aluminium, E[isen und] Calcium zusammen. Der Chlorgehalt beziehungsweise der an N[atrium]chlorid wird in 100 ccm durch Titriren mit Silbernitratlösung wobei man die Wirkung der freien Säure durch Boraxlösung ne[utralisirt]. Da de Koninck die Wasserbestimmung durch Erhitzen auf ungenau hält, weil bei dieser Temperatur noch Wasser zurüc[kgehalten] werde und das Mononatriumsulfat (sogen. Bisulfat) schon auf c salz unter Entbindung von Salzsäure einwirke, so bestimmt er da indirect und zwar durch Erhitzen von 2 g Sulfat im bedeckte[n] tiegel bis zum Schmelzen, wobei Wasser, Schwefelsäure und fortgehen. Von dem Verluste zieht er erstens die „freie" Schw[efelsäure] ab und rechnet ferner auf 1 g beim Glühen durch Schwefels[äure zer]setztes Natriumchlorid 0,214 g hinzu, da durch die Zerset[zung von] $2\,NaCl = 117$ Theilen statt $H_2SO_4 = 98$ Theilen nur $2\,HCl =$ Salzsäure entweichen, also $98 - 73 = 25$ Theile, demnach auf

$$\frac{25}{117} = 0{,}214\,g$$ Verlust zu wenig erhalten sind.

9) Salzsäure.

Uebersicht. Ueber die Rohstoffe zur Fabrikation [der Salz]säure, welche bis jetzt bekanntlich als Nebenproduct bei der D[arstellung]

[1]) Revue universelle 35, 366; 39, 394. Chem. News 33, 252. K[...]ann, 3. Aufl., 5, 298.

ılfat gewonnen wird, siehe das Letztere. Innerhalb des Betriebs ,uf die Stärke der Säure und die Vollständigkeit der Condensation t. Im fertigen Erzeugniss bestimmt man den Gehalt der Säure ntersucht auf Verunreinigungen.

Betrieb. Das Pfannengas soll bis auf $^1/_2$ oder 1 Proc., und als starke Säure gewonnen werden. Das Muffelgas sowie das us offenen Flammöfen wird, das erstere häufig, das letztere stets ilfe eines Waschthurmes, und daher zum Theil in Gestalt schwacher erhalten.

Prüfung auf Stärke der Säure. Die aus den Thürmen Trögen oder Bonbonnes abfliessende Säure muss für den Verkauf mmer 15 bis 20° Bé., im Winter 21 bis 22° Bé. zeigen; für den en Verbrauch (Chlorfabrikation) macht man häufig Säure von 5 bis 18° Bé. Man pflegt nur einige Mal des Tages Proben zu ın und unter Berücksichtigung der Temperatur mit dem Aräometer le S. 766) zu prüfen. Lunge empfiehlt, die aus den Apparaten sende Säure durch einen Glascylinder fliessen zu lassen, in welchem n Aräometer befindet, so dass man unausgesetzt und ohne Weiteres ärke beurtheilen kann.

Prüfung auf Vollständigkeit der Condensation.

:ntnahme der Proben. In England, wo in Folge der „Alkali-lie Menge der nicht condensirten Salzsäure controlirt wird, bedie-ch die Fabrikeninspectoren zur Entnahme der Proben sogenannter ;erpumpen", d. h. kleiner Kautschukbirnen, welche beim Zusammen-n annähernd gleiche Raummengen ausgeben. Lunge befürwortet essung der entweichenden Gase und die ständige Prüfung eines ımten Theiles derselben. Er empfiehlt, an Stelle der Fingerpumpen, lgenden Apparat, Fig. 173 (a. f. S.). Derselbe besteht aus zwei Glas-ɜn I und II, von circa $2^1/_2$ Liter Inhalt, mit guten Kork- oder noch Kautschukstöpseln, welche zweimal durchbohrt sind. In jedem ·l steckt ein dicht unter ihm endendes, und ein anderes bis auf oden der Flasche reichendes Knierohr. Erstere heissen *a* und *b* :e *c* und *d*. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Kautschukschlauch nden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit de 'ate, durch welchen Luft bezw. Gas und andere Dämpfe gesau n sollen, also z. B. mit einer kleinen Woulf'schen Flasche, wel er enthält, und welche mit dem Ausführungsrohre der Condensati :htung in Verbindung steht. Die eine Flasche, also z. B. I, inem Holzgestell, auf Ziegeln oder dergleichen so hoch aufge ihr Boden sich höher als der Hals von II befindet. Wenn ma t dem Arbeitsapparat verbindet, und an *a* einen Augenblick ngt der von *c*, *d* und dem Gummischlauch gebildete Heber an zu durch *b* wird Luft aspirirt. Wenn der Inhalt von I ausg...

bsorption. Als Absorptionsmittel verwendet man destillirtes r, sehr verdünnte Natriumcarbonat- oder eine gemessene Menge r Silbernitratlösung. Zur Erzielung einer möglichst vollständigen ›tion empfiehlt Lunge folgenden Apparat, Fig. 174. Das Gas tritt das Rohr *a*, wie gewöhnlich nahe am Boden der Flasche, also lem Wasserspiegel, ein, der Austritt erfolgt durch das weite Rohr *b*, s bei *c* mit dem Aspirator verbunden ist. Das Rohr *b* ist unten zu Kugel aufgeblasen, in welcher verschiedene kleine Löcher angesind; darüber ist das Rohr mit Glasbrocken gefüllt. Es wird bis gerade auf den Flüssigkeitsspiegel niedergeschoben; der Gasstrom reisst dann etwas Flüssigkeit durch die feinen Löcher mit nach *b*, wo Gas und Flüssigkeit durch die Glasbrocken zu Schaum vertheilt werden und in innige Berührung mit einander kommen. Das Rohr *b* muss ziemlich lang sein, weil die Flüssigkeit ziemlich hoch in dasselbe hinaufgesogen wird. Statt der durchlöcherten Glaskugel kann man auch ein offen endendes Glasrohr nehmen, welches durch einen mit feinen Längsrillen versehenen Kork verschlossen ist.

Fig. 174.



Da die fraglichen Gase stets Schwefeldioxyd enthalten (durch Einwirkung von dampfförmiger Schwefelsäure auf die in dem Condensationsthurm enthaltenen Koks entstanden), so empfiehlt Lunge, um bei der Titrirung der Salzsäure die Mohr'sche Methode (Kaliumchros Indicator) verwenden zu können, das Schwefeldioxyd durch leon (unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses) zu oxydann mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und nun in bekannter zu titriren.

l. Winkler[1]) empfiehlt das Gasgemenge durch den von ihm mitten Zählapparat[2]) zu messen, und durch eine titrirte Silberlösung iren zu lassen. Man erfährt dann den Betrag durch Rücktitrirung.

rzeugniss. Salzsäure. *Gehalt derselben.* Diese ermittelt ıst immer mit dem Aräometer, selten acidimetrisch. Unter den

---

Chem. Unters. d. Fabrikgase. — [2]) A. a. O. S. 105, Fig. 54.

1,116	15	23,2	11,6	23,1	81,8	76,4	72,3	68,1	64,7	258	904	857	807	760	721
1,125	16	25,0	12,5	24,8	87,3	82,0	77,6	73,2	69,4	279	982	923	873	824	781
1,134	17	26,8	13,4	26,6	93,6	88,0	83,3	78,5	74,5	302	1063	1000	945	890	845
1,143	18	28,6	14,3	28,4	100,0	94,0	88,9	83,0	79,5	325	1144	1076	1016	949	909
1,152	19	30,4	15,2	30,2	106,3	100,0	94,5	89,0	84,6	348	1225	1152	1089	1025	975
1,157	19,5	31,4	15,7	31,2	109,8	103,3	97,7	92,0	87,4	361	1271	1195	1130	1064	1011
1,161	20,0	32,2	16,1	32,0	112,6	105,9	100,0	94,4	89,6	372	1309	1231	1161	1096	1040
1,166	20,5	33,2	16,6	33,0	115,6	109,2	103,3	97,3	92,4	385	1355	1274	1204	1129	1077
1,171	21,0	34,2	17,1	33,9	119,3	112,2	106,1	100,0	94,9	397	1397	1314	1242	1171	1111
1,175	21,5	35,0	17,5	34,7	122,1	114,9	108,6	102,4	97,2	408	1436	1350	1276	1203	1142
1,180	22,0	36,0	18,0	35,7	125,7	118,2	111,7	105,3	100,0	421	1482	1394	1318	1243	1180
1,185	22,5	37,0	18,5	36,8	129,5	121,8	115,2	108,6	103,0	436	1535	1443	1365	1287	1220
1,190	23,0	38,0	19,0	37,9	133,4	125,4	118,6	111,8	106,1	451	1587	1493	1411	1330	1263
1,195	23,5	39,0	19,5	39,0	137,3	129,1	122,0	115,0	109,2	466	1640	1542	1458	1374	1305
1,199	24,0	39,8	19,9	39,8	140,2	131,7	124,6	117,4	111,4	477	1679	1579	1494	1408	1336
1,205	24,5	41,0	20,5	41,2	145,0	136,4	130,0	121,5	115,4	496	1746	1642	1567	1464	1391
1,210	25,0	42,0	21,0	42,4	149,2	140,3	132,7	125,0	119,0	513	1806	1698	1606	1513	1440
1,212	25,5	42,4	21,2	42,9	151,0	142,0	134,3	126,6	120,1	520	1830	1721	1628	1534	1456

Kilogramm). Ausserdem kann sie bei einem Gehalt des zur Fabri- ion verwandten Kochsalzes an Natriumbromid oder -Jodid Brom- und l wasserstoffsäure enthalten. Eine gelbliche Farbe der Salzsäure in von Eisenchlorid, Chlor oder organischen Substanzen herrühren.

Schwefligsäure weist man bei Abwesenheit von Chlor und Eisen- lorid am einfachsten mit Schwefelwasserstoff nach (weisse Trübung a gebildetem Schwefel); Zinnchlorür erzeugt einen gelben Niederschlag a Zinnsulfür.

Schwefelsäure wird nach Beseitigung des grössten Theils der lzsäure durch Verdampfen oder durch Neutralisation mittelst Baryum- lorid bestimmt. Rascher, aber nur annähernd kann man den Gehalt Schwefelsäure durch Vergleichung der durch Baryumchlorid erzeugten übung mit derjenigen in Säure von bestimmtem Schwefelsäuregehalt tstellen.

Chlor wird mit (jodatfreier) Kaliumjodidstärkelösung erkannt, senchlorid durch Ammonsulfid, Brom und Jod durch Zusatz von iz wenig Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform. Arsen erkennt n im Marsh'schen Apparate, oder an der Schwärzung eines Kupfer- eifens (Reinsch), oder an der Entstehung eines braunen voluminösen derschlages auf Zusatz von Zinnchlorür (Bettendorf).

Zur gleichzeitigen Prüfung auf Schweflig- und Arsenig- ire setzt man der zu untersuchenden Säure[1]) Jodlösung zu. Wird se entfärbt, so ist entweder Schweflig- oder Arsenigsäure vorhanden. n versetzt dann mit Jodlösung im Ueberschuss, giesst in ein Probir- ir, giebt einige Stückchen Zink hinzu, und verschliesst lose mit einem rk, in den Silbernitratpapier eingeklemmt ist. Bei Anwesenheit von sen schwärzt sich das Papier (Arsenwasserstoff). Bei Abwesenheit i Arsen prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf Schweflig- re, indem man zunächst die Schwefelsäure durch Baryumchlorid (im berschusse) fällt, hierauf filtrirt und Jodlösung bis zur Färbung zu- zt. Bei Gegenwart von Schwefligsäure entsteht dann aufs Neue ein derschlag von Baryumsulfat.

Prüfung auf Arsen[2]) (nach Vorschrift der Pharm. Commission). 3 ccm Salzsäure und 6 ccm Wasser werden in einem 3 cm weiten obirrohre mit Jodlösung bis zur ganz schwachen Gelbfärbung gemischt. ch Einschiebung eines Baumwollpfropfens wird die Oeffnung des hres mit einem Blatte weissen Filtrirpapiers verschlossen, welches in r Mitte mit einem Tropfen conc. Silberlösung (1 : 2) befeuchtet ist. eder sogleich noch nach einer viertelstündigen Gasentwickelung darf mit Silbernitrat benetzte Stelle eine gelbe, beim Anfeuchten mit asser sogleich schwarz werdende, noch eine von der Peripherie aus in aun bis schwarz übergehende Färbung annehmen.

---

[1]) Hilger, Wagner's Jahresber. f. 1875, 445.

[2]) Arch. Pharm. 224, 945.

ıd regelmässig untersucht. — Die Erzeugnisse (Sodasalz, raffinirte a, Krystallsoda, kaustisches Sodasalz, Aetznatron, Bicarbonat, event. ichlor u. s. w.) unterliegen gleichfalls einer regelmässigen Aufsicht.

Rohstoff. *Sulfat*[1]). Dasselbe soll möglichst porös und feinpul-ig oder doch schwammig sein, etwa vorhandene Knollen müssen leicht t der Schaufel zu feinem Pulver zerschlagen werden können. Harte ollen sind stets ein Anzeichen für die Gegenwart von unzersetztem triumchlorid, welches sich auch an der grobkrystalligen Textur und nen Farbe in dem feinkörnigen, gelblichen oder weissen Sulfat er-nen lässt. Auch weisse (geschmolzene) Stücke im Inneren lassen triumchlorid vermuthen, da dieses leichter als Sulfat schmilzt. — Das lfat enthält 96 bis höchstens 97 Proc. Na_2SO_4, es darf nicht über $1^1/_2$ höchstens 2 Proc. sogenannte freie Säure (als SO_3 berechnet) ent-lten und nicht so stark geröstet sein, dass das vorhandene Eisensulfat rothes Eisenoxyd übergegangen ist („fuchsiges Sulfat"). Analysen n Sulfat siehe Lunge, Sodaindustrie. Die Untersuchungen siehe ter Sulfat (S. 760 u. ff.).

Calciumcarbonat. Dieses wird als Kalkstein oder in Form Kreide verwandt; es soll möglichst rein, namentlich frei von Sand, on und Eisen sein, welche Veranlassung zur Bildung von Alkali-pelsilicaten und damit von Alkaliverlust geben. Am schädlichsten Magnesia, unschädlich sind bituminöse Bestandtheile. Analysen Kalkstein und Kreide für die Sodaindustrie siehe Lunge, Soda-strie II, 324. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Unlösliches l Kalk, selten auf Magnesia und Eisen, wie unten näher be-rieben.

Gebrannter bezw. gelöschter Kalk. Derselbe findet Ver-dung zum Kausticiren der Sodarohlaugen bei der Verarbeitung auf stische Soda (Aetznatron). Im gebrannten Kalk bestimmt man lciumoxyd und Calciumcarbonat, im gelöschten Kalk ausser en den Wassergehalt. Die zu diesen Ermittelungen angewendeten fahren (wie sie im Taschenbuch für Sodafabrikation Aufnahme ge-den haben) sind S. 787 u. 789 beschrieben; ausserdem ist eine Gehalts-elle der Kalkmilch S. 790 (nach Mateczek) aufgenommen.

Reductions-Kohle. Fast ausschliesslich angewandt wird Stein-ble. Braunkohle ist, falls sie den zu stellenden Ansprüchen entspricht, t ausgeschlossen. Diese sind: 1) möglichst niedriger Aschengehalt iger als 10 Proc.), um die Bildung von unlöslichen Alkalidoppel-aten (Aluminium, Calcium) und damit Verluste an Alkali auszu-essen; 2) möglichst niedriger Stickstoffgehalt, um die Bildung von niden zu verhindern. Eisensulfid ist, falls der Gesammtschwefel-

[1]) Vergl. S. 759.

hydroxyd, Calciumcarbonat (vom Sulfat herrührend)
(unzersetztes oder durch Gyps rückgebildetes), Natrium
Natriumcyanid und -Rhodanid (aus dem Stickstoff der
aluminat und -Silicat (aus der Asche der Kohle und
werk), sie enthält weiter verschiedene Schwefelv
Natriums, mit mehr oder weniger Sauerstoff, Ultrama
ferrosulfid, welches der Lösung der Rohsoda eine gelb
Farbe giebt. Rohsodaanalysen siehe Lunge, Soda

Die Rohsoda wird meistens nur in roher Weise
Arbeiters untersucht[1]). Einer genauen Analyse steht a
keit, eine genaue Durchschnittsprobe zu entnehmen,
Kenner vermag schon durch das Auge vor und nach
einer Probe ein ausreichendes Urtheil über die Güte
verräth sich z. B. ein Gehalt an Natriumsulfid von m
durch eine röthliche Färbung. In manchen Fabriken
jedes Brod („Ball"), in vielen die Tagesarbeit des ein
Nicht immer wird dabei, was zur sicheren Beurtheilung
Gehalt an Natriumsulfid und -Sulfat, sondern n
Untersuchung wenigst wichtige) „alkalimetrische Gr
Will man auch die Cyanverbindungen bestimmen,
der Untersuchung der Rohlauge (S. 793) verfahren.

Mohr hat in seinem Lehrbuche der Titrirmeth
Untersuchung der Rohsoda ausführlich behandelt. Be
seine Rathschläge bezüglich Aufbewahrung etc. der ti
dieselben mögen daher hier Platz finden. Die Lös
grossen Ballons oder in cylindrischen Flaschen aufbew
direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbüret
Bürette selbst ist oben durch eine im Kork sitzende,
geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luf
in Verbindung steht. Der Ballon ist am besten in ein

Zur Ausführung der Untersuchung wird, wie S. 789 näher egeben, eine grössere Menge der gut genommenen Probe mit warmem illirtem Wasser in einer Maassflasche unter Schütteln gelöst. Man vendet zum Schütteln vielfach kleine Maschinen, welche die gleich-.ge Behandlung einer grösseren Anzahl von Flaschen gestatten. Nach lgter Lösung wird bis zur Marke aufgefüllt, absitzen gelassen und heilen der klaren Flüssigkeit Sulfid, Sulfat, Aetzalkali, Alkali-bonat und Natriumchlorid bestimmt.

Zur Ermittelung des Gehaltes an löslichem Schwefelalkali soll die Titrirung der verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Lö-r mittelst Chamäleon [1]) am besten eignen. Der Umstand, dass dabei niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels mitoxydirt werden, kommt um so weniger in Betracht, als dieselben wahrscheinlich erst durch rirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die Rohsoda entstehen, ursprünglich als Schwefelalkali vorhanden sind. Auch die Titration einer ammoniakalischen Zehntelzinkvitriollösung wird für diese Prü-: angewandt. Man erkennt das Ende der Reaction an der Bräunung s Tropfens der Flüssigkeit, sobald dieselbe auf Filtrirpapier mit n Tropfen einer alkalischen Bleilösung zusammentrifft. — Richtigere iltate erhält man bei Befolgung der Methode Lestelle [2]), welche der Unlöslichkeit des Silbersulfids und der Löslichkeit aller übrigen erverbindungen in Ammoniak beruht. Nach Mohr, dessen Ver-en von den deutschen Sodafabrikanten im Taschenbuch Aufnahme nden hat, titrirt man in essigsaurer Lösung mit Jodlösung, s. u.

Der Gehalt an Natriumsulfat kann rasch und für den vorliegen-Fall hinreichend genau durch eine colorimetrische Probe ermittelt en, welche von Lunge empfohlen und S. 792 näher beschrieben ist. man genau arbeiten, so fällt man mit Baryumchlorid [3]).

Zur Bestimmung von Aetzalkali neben Alkalicarbonat ist n den älteren Methoden, von denen die eine auf directer Bestimmung ausgetriebenen Kohlendioxyds, die andere auf Fällung mit Baryum-id und Bestimmung der Alkalinität des Filtrates oder Titrirung niedergeschlagenen Baryumcarbonates beruht, neuerdings von Dege-[4]) ein neues Reagens (Phenacetolin) empfohlen worden, welches Aetz-lien für sich zu titriren gestattet, indem es Salze derselben, selbst arbonate anders als freies Alkali färbt. Lunge hat bei Anwendung elben recht brauchbare Resultate erhalten und die Methode deshalb ohlen [5]), bei einer wiederholten Vergleichung der drei Methoden [6])

) Scheurer-Kestner, Rep. chim. appl. 1863, 19.
) Compt. rend. LV, 739.
) Manche Fabriken bedienen sich der Wildenstein'schen Methode 3).
) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1881, S. 357.
) s. Chem. Ind. 1881, S. 348 ff.
) Chem. Ind. 1882, S. 78.

Hierbei ist Filtriren unnöthig, da der Farbenumschlag
sämmtliches Aetzalkali gesättigt ist und ehe die Oxalsäur
carbonat angreift [1]). Williams [2]) zieht das Aetzalkal
Alkohol aus und titrirt das Filtrat mit Normalsalzsäur
Resultate geben soll. P. Hart [3]) lässt zur Sodalösung n
wenig Phenolphtaleïn Normalsäure langsam zufliessen, bis
schwindet; jetzt ist alles Aetznatron und die Hälfte de
vorhandenen Natrons neutralisirt. In der Lösung, in w
das Natron als Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) vorha
Methylorange hinzugefügt und Säure bis zur Neutralisatic
Schliesslich sei noch auf ein Verfahren von F. Lux [4]) a
macht, bei dem ein Indicator, „Flavescin" genannt, z
von Aetzalkali neben Alkalicarbonat Verwendung findet.
Ausführung muss auf die Quelle verwiesen werden, es
wähnt, dass das Verfahren darauf begründet ist, dass I
Natriumhydroxyd und Binatriumcarbonat intensiv gel
während eine damit versetzte Lösung von Säuren, neutr
Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) farblos erscheint.

Sodarohlauge. Die Rohlauge oder der beim E
selben bleibende Rückstand enthält (Durchschnitt aus meh
etwa 66 bis 71 Proc. Natriumcarbonat, 14 bis 25 Proc. Na
2 bis 4 Proc. Natriumchlorid, 0,2 bis 1,5 Proc. Natriu
2,2 Proc. Natriumsulfit, bis zu 0,3 Proc. Hyposulfid, bis zu
etwa 1 Proc. Aluminat, 1 Proc. Silicat, wechselnde Menge
cyanid, -ferrocyanid, -sulfocyanid und -fluorid, Natriumph
Eisensulfid und in Säuren Unlösliches. Eine Zusammenst
lysen siehe Lunge, Sodaindustrie II, 427. Das Natri
von dem im Sulfat enthaltenen her: ein hoher Natriums
durch „rothe Brode", durch zu hohe Temperatur beim

lat rühren von schlechten, „verbrannten" und „weichen" Broden her, zu grosser Gehalt an Aetznatron ist durch Anwendung zu grosser Menvon Kohle und durch zu warmes Auslaugen bedingt. Lunge empfiehlt Sodarohlauge täglich auf ihren Gehalt an Alkali, an Natriumsulfid, lfat, -chlorid und -cyanid zu untersuchen. Man verwendet zu em Zweck eine Probe der noch warmen Rohlauge, wie sie von der gerei kommt, eventuell bewahrt man sie, um Krystallisation zu verlern, an einem ca. 40° warmen Orte auf. Das Verfahren entspricht dem Rohsoda angegebenen, nur tritt die Bestimmung von Natriumcyanid v. Ferronatriumcyanid nach Hurter (S. 793) hinzu. Wünscht man ı den Gehalt an Natriumrhodanid zu erfahren, so kann man denen nach Hurter[1]) annähernd dadurch finden, dass man die Lauge uert, Zinkchlorid hinzusetzt, um das Ferrocyanid auszufällen, filtrirt, Eisenchlorid färbt und die Farbe mit derjenigen von anderen Löen vergleicht, deren Gehalt an Rhodan bekannt ist.

Carbonisirte Lauge. Dieselbe wird wie Rohlauge untersucht; rdem bestimmt man Bicarbonat ($NaHCO_3$ [2]), wie weiter unten eführt ist. Das Lux'sche Verfahren mit Flavescin als Indicator ohsoda) ist ebenfalls zur Bestimmung des Bicarbonats geeignet. i. 794 aus Lunge's Taschenbuch S. 137 ff. entnommenen Tabellen den Gehalt der Lösungen von Natriumcarbonat geben nach speciellen ıchen von Lunge[3]) nicht nur den Gehalt an Na_2CO_3 in reinen umcarbonatlösungen an, sondern mit fast ebenso grosser Genauigauch den Gehalt von gewöhnlichen Sodalaugen (mit den gewöhna Verunreinigungen) an Trockensubstanz. Auf die Wiedergabe der O. enthaltenen Tabelle über den Einfluss der Temperatur auf das fische Gewicht dieser Lösungen musste verzichtet werden; doch e S. 795 versucht, in einem Auszuge die Mittelwerthe übersichtlich nmenzustellen.

Sodarückstand. Ein möglichst genaues Durchschnittsmuster lben ist vor Luft geschützt aufzubewahren, da sich die Zusammenng beim Trocknen an der Luft durch Oxydation nicht unwesentlich rt. Derselbe wird meistens nur auf seinen Gehalt an löslichen iumsalzen geprüft. Er soll bei Anwendung von Kreide nicht mehr ,1 bis höchstens 0,2 Proc. in Wasser lösliche Natriumverbindungen lten, enthält aber bei schlechter Arbeit, besonders bei Anwendung Kalkstein, 1 Proc. und darüber. Ausserdem wird der Gesammtongehalt bestimmt, falls man den Natronverlust in der Fabrikation teln will.

Sodamutterlauge. Für die Untersuchung derselben findet das odarohlauge übliche Verfahren Anwendung. Nach Mohr enthielt

---

[1]) Chem. News XXXIX, 25.
[2]) Chem. Ind. 1881, S. 369.
[3]) Chem. Ind. 1881, S. 376.

eine von einem zweimonatlichen Betriebe stammende Mutterlauge spec. Gew. 1,468 im Liter:

Natriumsulfid	3,8064 g
Natriumhydroxyd . . .	548,0800 „
Natriumhyposulfit . . .	14,4412 „
Eisensulfid	0,896 „
Natriumcarbonat . . .	Spuren
Natriumsulfat	Spuren

Kaustische Lauge. Die Untersuchungen auf Na_2CO_3 Gesammtalkalinität, welche meistens allein ausgeführt werden, sind unter Rohsoda S. 789 ff. beschrieben, auszuführen. Es hat deshalb nur eine Tabelle über den Gehalt von Aetznatronlauge Lunge's Taschenbuch S. 146 Aufnahme gefunden. Ebendaselbst i ausführliche Tabelle über den Einfluss der Temperatur auf das spe Gewicht derselben zu finden, auf welche hiermit verwiesen sei.

Im Anschluss daran haben S. 798 ff. noch die Verfahrungswei die Untersuchung der Abfälle und Nebenproducte der Aetzn Fabrikation (Kalkrückstand, ausgesoggte Salze, Bodensatz) Au gefunden und zwar in wörtlicher Wiedergabe nach Lunge's Tasche

Erzeugniss. Im Handel kommen drei Hauptsorten vo vor, nämlich (mit steigender Güte) 1) calcinirtes Sodasalz (S soda); 2) raffinirtes Sodasalz (Primasoda, englisch: White- 3) Krystallsoda. Zu diesen tritt als Uebergang zum Aet Kaustisches Sodasalz oder Kasseler Soda. Secunda- und soda sind meist gemahlen, das kaustische Sodasalz ist meist ung — Die nebenstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung versc Sodasorten.

Ausserdem sind im Folgenden die dieser Industrie entstan Handelsproducte: Bicarbonat (Mononatriumcarbonat), weisse natron (kaustische Soda), gelbliches Aetznatron (gelbli stische Soda) und Antichlor (Natriumhyposulfit) besprochen w

Werthbezeichnung. Der Gehalt dieser Producte an A Grädigkeit, der alkalimetrische Titer wird in Deutschland nach P von Natriumcarbonat, in England nach Procenten Natriumoxy (available soda), in Frankreich (nach Descroizilles) derart aus dass man die Gewichtstheile Schwefelsäure (H_2SO_4) angiebt, w 100 Gewichtstheilen Soda gesättigt werden.

Das übrigens rationellste deutsche Verfahren hat den gegen sich, dass man es nicht ohne Weiteres auf Aetzalkali ü kann. Man thut dies freilich dennoch, giebt also z. B. beim A die Grade an, welche es besitzen würde, wenn das Natrium an re gebunden wäre.

... Sodasorten.

	Französische Sorten von carbonisirter und raffinirter Soda nach Tissandier					Französische Sorten von kaustischem Sodasalz nach Tissandier				Von Ringkuhl nach Unger	Liverpool, Muspratt und Danson: Secunda für Seife	Liverpool, Muspratt und Danson: Prima raffinirt für Spiegelgl.	Raffinirt	Glassoda nach Bolley	Aus der Fabrik Griesheim 1879
Natriumcarbonat	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20	82,47	88,09	84,54	81,67	62,13	77,08	78,55	98,20	80,64	98,20
„ hydroxyd	—	—	—	—	—	2,11	6,25	7,12	10,25	17,20	4,88	4,15	—	—	—
„ sulfid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,63 ?	—	—	0,55 ?	—
„ sulfit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	0,10 [1])
„ sulfat	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35	8,80	1,62	2,15	2,50	8,66	5,11	1,70	0,35	0,65	0,69
„ chlorid	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99	4,32	2,43	3,50	4,11	3,41	7,13	5,62	0,99	7,66	0,10
„ silicat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,56	2,40	0,25	—	—	—
„ aluminat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—	—	—	—
Calciumcarbonat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,33	—	0,07	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,27 ?	—	—	—
Unlösliches	0,12	0,22	0,08	—	0,06	0,12	0,11	0,21	0,09	0,62	0,66	0,48	0,06	1,29	0,11
Wasser	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40	2,10	1,50	2,48	1,38	3,96	1,06	8,65	0,40	8,43	0,67

[1]) Vielleicht Hyposulfit.

Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)
0,85	0,51	0,79	16,5	28,21	16,73	26,08
1,71	1,01	1,58	17	29,07	17,22	26,87
2,56	1,52	2,37	17,5	29,92	17,73	27,66
3,42	2,03	3,16	18	30,78	18,23	28,45
4,27	2,54	3,95	18,5	31,63	18,74	29,24
5,13	3,04	4,74	19	32,49	19,25	30,03
5,98	3,55	5,53	19,5	33,34	19,76	30,82
6,84	4,05	6,32	20	34,20	20,26	31 61
7,69	4,56	7,11	20,5	35,05	20,77	32,40
8 55	5,06	7,90	21	35,91	21,27	33,19
9,40	5,57	8,69	21,5	36,76	21,78	33,98
10,26	6,08	9,48	22	37,62	22,29	34,77
11,11	6,59	10,27	22,5	38,47	22,80	35,56
11,97	7,09	11,06	23	39,33	23,30	36,35
12,82	7,60	11,85	23,5	40,18	23,81	37,14
13,68	8,10	12,64	24	41,04	24,31	37,93
14,53	8,61	13,43	24,5	41,89	24,82	38,72
15,39	9,12	14,22	25	42,75	25,32	39,51
16,24	9,63	15,01	25,5	43,60	25,83	40,30
17,10	10,13	15,81	26	44,46	26,34	41,09
17,95	10,64	16,60	26,5	45,31	26,85	41,88
18,81	11,14	17,39	27	46,17	27,35	42,67
19,66	11,65	18,18	27,5	47,02	27,86	43,46
20,52	12,17	18,97	28	47,88	28,36	44,25
21,37	12,68	19,76	28,5	48,73	28,87	45,04
22,23	13,17	20,55	29	49,59	29,38	45,83
23,08	13,68	21,34	29,5	50,44	29,89	46,62
23,94	14,18	22,13	30	51,29	30,39	47,42
24,79	14,69	22,92	30,5	52,14	30,90	48,21
25,65	15,19	23,71	31	53,00	31,41	49,00
26,50	15,70	24,50	31,5	53,85	31,91	49,79
27,36	16,21	25,29	32	54,71	32,42	50,58

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)	Gay-Lussac Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) (H_2S
32,5	55,56	32,92	51,37	47	80,37	47,62	74,2
33	56,42	33,43	52,16	47,5	81,82	48,12	75,0
33,5	57,27	33,94	52,95	48	82,07	48,63	75,8
34	58,13	34,44	53,74	48,5	82,93	49,14	76,6
34,5	58,98	34,95	54,53	49	83,78	49,64	77,4
35	59,84	35,46	55,32	49,5	84,64	50,15	78,2
35,5	60,69	35,96	56,11	50	85,48	50,66	79,0
36	61,55	36,47	56,90	50,5	86,34	51,16	79,8
36,5	62,40	36,98	57,69	51	87,19	51,67	80,6
37	63,26	37,48	58,48	51,5	88,05	52,18	81,4
37,5	64,11	37,99	59,27	52	88,90	52,68	82,1
38	64,97	38,50	60,06	52,5	89,76	53,19	82,9
38,5	65,82	39,00	60,85	53	90,61	53,70	83,7
39	66,68	39,51	61,64	53,5	91,47	54,20	84,5
39,5	67,53	40,02	62,43	54	92,32	54,71	85,3
40	68,39	40,52	63,22	54,5	93,18	55,22	86,1
40,5	69,24	41,03	64,01	55	94,03	55,72	86,9
41	70,10	41,54	64,81	55,5	94,89	56,23	87,7
41,5	70,95	42,04	65,60	56	95,74	56,74	88,5
42	71,81	42,55	66,39	56,5	96,60	57,24	89,3
42,5	72,66	43,06	67,18	57	97,45	57,75	90,1
43	73,52	43,57	67,97	57,5	98,31	58,26	90,8
43,5	74,37	44,07	68,76	58	99,16	58,76	91,6
44	75,23	44,58	69,55	58,5	100,02	59,27	92,4
44,5	76,08	45,08	70,34	59	100,87	59,77	93,2
45	76,94	45,59	71,13	59,5	101,73	60,28	94,0
45,5	77,80	46,10	71,92	60	102,58	60,79	94,8
46	78,66	46,60	72,71	60,5	103,44	61,30	95,6
46,5	79,51	47,11	73,50	61	104,30	61,80	96,4

tsetzung der Tabelle zur Vergleichung der deutschen, nglischen und französischen Handelsgrade von Soda [1]).

Grade c. O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)
5	105,15	62,31	97,21	70	119,69	70,92	110,64
	106,01	62,82	98,00	70,5	120,53	71,43	111,43
5	106,86	63,32	98,79	71	121,39	71,93	112,23
	107,72	63,83	99,58	71,5	122,24	72,44	113,02
5	108,57	64,33	100,37	72	123,10	72,95	113,81
	109,43	64,84	101,16	72,5	123,95	73,45	114,60
5	110,28	65,35	101,95	73	124,81	73,96	115,39
	111,14	65,85	102,74	73,5	125,66	74,47	116,18
5	111,99	66,36	103,53	74	126,52	74,97	116,97
	112,85	66,87	104,32	74,5	127,37	75,48	117,76
5	113,70	67,37	105,11	75	128,23	75,99	118,55
	114,56	67,88	105,90	75,5	129,08	76,49	119,34
5	115,41	68,39	106,69	76	129,94	77,00	120,13
	116,27	68,89	107,48	76,5	130,79	77,51	120,92
[illegible]	117,12	69,40	108,27	77	131,65	78,01	121,71
	117,98	69,91	109,06	77,5	132,50	78,52	122,50
[illegible]	118,83	70,41	109,85				

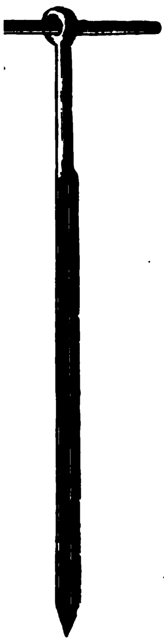
Sodasalz. (Secundasoda.) Gut calcinirtes Sodasalz muss weiss, nicht gelb oder gar röthlich sein. Uebrigens kann häufig ein gelb- Sodasalz, namentlich wenn Eisenoxydsalze in grösserer Menge vor- ;n sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet, besser nisirt sein als ein rein weisses; erst wenn durch stärkeres Calciniren alze in Eisenoxyd übergegangen sind, tritt die gelbliche Farbe her- häufig ist die Farbe bläulich, welches entweder von etwas Ultra- ı oder von Natriummanganat herrühren kann. Wenn die Soda ist, so deutet dieses auf schlechtes Carbonisiren und Calciniren; sie dann meist viel Natriumhydroxyd und unoxydirte Schwefelver- ıngen enthalten. Nach dem Mahlen muss gute Soda nur wenige ırze oder rothe Punkte zeigen.

---

[1] Nach Lunge's Taschenbuch.

'as **Probeziehen**. Dieses ist nicht immer leicht, namentlich bei ahlener Soda, weil die Stücke und das feine Pulver im Gehalt von ler abweichen; man muss daher sehr grosse Proben nehmen. Zum ziehen aus Fässern (bei gemahlener Soda) bedient man sich eines leren eisernen oder stählernen Instrumentes, Fig. 175, welches man, nachdem durch einen Centrumbohrer ein 30 mm weites Loch in einen der Fassböden gebohrt worden ist, mit schraubenförmiger Bewegung so weit wie möglich in das Fass hineinbohrt, wobei sich sein Hohlraum mit den verschiedenen Schichten der Soda füllt, man zieht dann auf einmal heraus. Der Probebohrer muss immer rostfrei und blank gehalten werden.

Fig. 175.



Auflösung. Zweckmässig wird eine grössere Menge Soda aufgelöst, als gerade zur Analyse nothwendig ist, man erreicht dann mit einer schnellen, roheren Wägung ebensoviel Genauigkeit, wie bei der kleinen Probe mit einer feinen Wage und hat daneben noch den Vortheil, ein grösseres Muster entnehmen und mehrere Proben damit machen zu können.

Das vom Verein deutscher Sodafabrikanten im Taschenbuch als Norm aufgenommene Untersuchungsverfahren ist unten wörtlich wiedergegeben.

Raffinirte Soda. (Primasoda.) Diese muss vollkommen weiss sein, ohne irgend welchen Stich ins Gelbe, und darf nur äusserst wenig schwarze Pünktchen zeigen (absolut frei von sind nur wenige Sorten). Sie muss sich völlig klar in Wasser ınd von Natriumhydroxyd (Aetznatron) ganz oder bis auf kleine heile eines Procentes frei sein; Natriumsulfid oder -sulfit dürfen einmal spurenweise vorkommen, ebenso wenig Eisen. — **Unter-ıng** s. Secunda-Soda.

rystallsoda. Diese muss chemisch rein sein, wird aber vielfach, tlich die für den Hausgebrauch bestimmte, mit Glaubersalz ver- — **Untersuchung** s. Secunda-Soda.

icarbonat. (Mononatriumcarbonat.) Dasselbe kommt theiln sehr weissen, luftbeständigen, geruchlosen, dichten, krystallini-Krusten von mild salzigem und geringem alkalischem Geschmack Handel, das engliche als schneeweisses, äusserst fein gemahlenes . Das letztere verliert schon bei längerem Liegen an der Luft Theil seiner Kohlensäure, während die Krusten beständiger sind. ss sich völlig klar in Wasser lösen und nach dem Ansäuern mit

Weisses Aetznatron (kaustische Soda). Dasselbe besitzt ch Lunge (a. a. O. II, 550) die folgende Zusammensetzung:

	60 grädig nach Davis		70 grädig nach Davis		60 grädig nach Morrison	70 grädig nach Morrison	Nach Renner	Nach Renner	Nach Reichardt	60 grädig vom Tynedistrict
mhydroxyd	72,774	75,246	83,840	89,600	70,0	82,0	72,89	64,14	53,33	75,00
carbonat .	1,419	2,536	4,686	2,481	6,0	5,0	9,20	4,11	—	1,50
chlorid . .	18,000	17,400	6,522	3,919	18,5	7,0	—	—	—	9,80
sulfat . . .	6,462	4,398	4,526	3,419	5,5	6,0	14,90	27,53	33,28	10,38
sulfit . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,80
sulfid . . .	0,063	0,027	0,025	0,025	—	—	—	—	—	0,30
silicat . .	0,304	0,297	0,463	0,304	—	—	—	—	—	0,44
aluminat .	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—	0,31
chüssiges asser . . .	—	—	—	—	—	—	1,53	3,12	10,50	1,47
ches . . .	—	—	—	—	—	—	1,48	1,03	1,23	
	99,822	99,904	100,062	99,748	100,00	100,0	100,00	99,93	98,34	100,00

In England wird bei der Grädigkeit alles gerechnet, was die Probe- re neutralisirt, also auch das Carbonat, von welchem meist ein Maximal- alt von 2 bis 3 Proc. bedingt wird. In Deutschland wird das Car- at gar nicht, sondern nur das Hydroxyd (Aetznatron) gerechnet, aber gedrückt in Procenten von Carbonat.

Bezüglich der Untersuchung kann im Allgemeinen auf Soda wiesen werden.

Da die Muster, selbst in verschlossenen Flaschen, oberflächlich lendioxyd und Wasser anziehen, so muss vor dem Abwägen der ben die äussere Kruste durch Abschaben oder Abkratzen entfernt den. Es ist zu beachten, dass die Mitte einer Trommel schwächeren alt als der Rest zeigt, weil die fremden Salze in dem bis zuletzt sig gebliebenen Antheile angehäuft sind; am nächsten repräsentiren Durchschnittsgehalt die schnell erstarrten Theile am Boden und den Seiten der Trommel. Zur Ermittelung des Natriumcarbonats man nach Lunge's Taschenbuch das Kohlendioxyd austreiben l gewichtsanalytisch bestimmen, da bei dem geringen Gehalte jede renzbestimmung zu merkliche Fehler verursacht. Nachdem jedoch Chlorbaryummethode die Verbesserung durch Winkler erfahren (siehe Seite 774), wird dieselbe auch hierfür Anwendung finden nen.

enthält) vor und nach dem Ausfällen des Salzes durch Kohlendioxyd titrirt. :tzt, die ganze Lauge betrage 10 000 Liter und habe zuerst 20° gezeigt, . 20 ccm Schwefelsäure zum Sättigen gebraucht, so wird sie nachher nur ı 4° zeigen. Die Differenz 20 — 4 = 16° giebt nun durch höchst einfache ınung die Menge des gewonnenen Mononatriumcarbonats an. 10 ccm Lauge :n 16° = 1,6 g Natriumcarbonat, Na_2CO_3 gezeigt, also 10 000 Liter = 100 0,000 × 0,0016 kg = 1600 kg. Es wird dabei natürlich vorausgesetzt, die Trennung des Mononatriumcarbonats (Bicarbonats) von der Lauge ,n war.

Beim Austreiben des Ammoniaks aus Salzen mit Natron- · Kalilauge soll man die Beendigung des Vorganges am Geruch erıen können. In heissen Dämpfen lassen sich so nach Honigmann ı 2 Zehntausendstel Ammoniak wahrnehmen.

Ob die Menge des Kalkes genügend gewesen ist, erkennt der ꞉iter bei jeder Charge daran, dass eine Probe nach vollständigem ĸochen des Ammoniaks auf Zufügen von Kalk oder Aetznatron keinen ıoniakgeruch mehr zeigt.

Zur Kohlensäurebestimmung der Kalkofengase dient Winkler'scher Gasbestimmungsapparat. Dieser zeichnet sich durch se Einfachheit aus und lässt sich auch von den Arbeitern sicher lhaben.

Rohstoff.

1) **Sulfat** s. S. 760 u. ff.

2) * **Kalkstein.** *Unlösliches.* 1 g wird mit Salzsäure behandelt, Rückstand ausgewaschen, getrocknet, geglüht. Bei Vorhandensein ıblicher Menge organischer Substanz wägt man das bei 100° getrock- ı Filter und glüht erst dann; die Differenz = der organischen Sub- ız.

Kalk und Magnesia. Man löst 1 g in 25 ccm Normalsalzsäure l titrirt mit Normalnatronlauge zurück; die von dieser verbrauchten ıikcentimeter werden von 25 abgezogen. Der Rest, multiplicirt mit giebt den Procentgehalt von $CaCO_3$, oder nach Multiplication mit den Procentgehalt CaO. (Hierbei ist MgO mit als CaO berechnet, wegen des meistens nur geringen Magnesiagehaltes zulässig ist. l man letzteren bestimmen, so löst man 2 g des Kalksteins in Salz- ı, fällt den Kalk mit Ammonoxalat und im Filtrat die Magnesia mit iumphosphat.

Eisen. Man löst 2 g in Salzsäure, reducirt die Lösung mit verdünnt, setzt etwas eisenfreie Manganlösung hinzu und titrirt Chamäleon (s. S. 720).

3) * **Reductionskohle.** *Feuchtigkeit.* Bei Steinkohlen erhitzt 100 bis 200 g zwei Stunden lang bei möglichst vollständigem Luft- luss bei 105°. Damit nicht während der Zerkleinerung Wasser

verdunste, muss diese schnell und nur etwa bis zu Bohnengrösse er folgen. — Braunkohlen erhitzt man 5 bis 6 Stunden auf 100° und wägt wiederholt, bis das Gewicht constant bleibt.

Koksrückstand (d. i. nicht vergasbare Bestandtheile (Muck). Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle in einem mindestens 30 mm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners so lange, bis bemerkbare Mengen brennbarer Gase nicht mehr entweichen (was nur einige Minuten dauern soll), lässt erkalten und wägt. Der Platintiegel muss auf einem dünnen Drahtdreieck ruhen und sein Boden höchstens 3 cm von der Brennermündung entfernt sein. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, muss man die Koksausbeute auf aschenfreie Kohle beziehen.

Aschenbestimmung. 1 bis 3 g der feinst gepulverten Kohle werden in einem offenen Platintiegel, welcher in ein Loch einer etwas schief gestellten Platte von Thon oder Asbestpappe passt, oder leicht in einer flachen Platin- oder Porcellanschale, welche in eine stark erhitzte kleine Thonmuffel gestellt wird, verascht. — Bei neuen Kohlensorten wird nicht nur der Gesammtaschengehalt ermittelt, sondern auch Kiesel- säure, Thonerde und Eisenoxyd nach den Regeln der Silicatanalyse bestimmt.

Schwefel (nach Muck). 0,5 bis 1 g der feingepulverten Kohle werden mit der $1^1/_2$ fachen Menge eines innigen Gemisches von 2 Theilen gut gebrannter Magnesia und 1 Theil wasserfreier Soda im Platintiegel mittelst eines Glasstabes gemengt und der unbedeckte Tiegel in schiefer Lage so erhitzt, dass nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. (Siehe Aschenbestimmung.) Die durch öfteres Umrühren mit einem Platin- drahte zu unterstützende Verbrennung wird kaum länger als eine Stunde dauern, wobei die graue Farbe des Gemenges in Gelblich, Röthlich oder Bräunlich übergeht. Man übergiesst die Masse mit heissem Wasser, setzt so lange Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erscheint, kocht, decantirt durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Der wässerige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert, gekocht, bis alles Brom entfernt und die Flüssigkeit farblos geworden ist, und darauf mit Baryumchlorid gefällt.

Stickstoff wird durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen in titrirter Schwefelsäure nach den Regeln der organischen Elementaranalyse bestimmt.

4) **Gebrannter Kalk.** * *Bestimmung des freien Calciumoxyds und Calciumcarbonates.* 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters werden nach dem Löschen in einen Halbliterkolben gebracht und zur Marke aufgefüllt. 100 ccm dieses Breies lässt man in einen Literkolben fliessen, füllt auf und dem gut gemischten Inhalt 25 ccm (= 1 g Aetzkalk)

tersuchung. Eine Probe wird mit Normalsalzsäure aufgelöst und mit rmalnatron zurücktitrirt. Die Differenz ergiebt den Gehalt an O + $CaCO_3$. Eine zweite Probe wird (nach Cl. Winkler) mit rmaloxalsäure (Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator) titrirt. ɜ verbrauchten Cubikcentimeter geben den Gehalt an CaO, da die alsäure das Calciumcarbonat nicht angreift (s. S. 774).

5) **Gelöschter Kalk.** * *Wasserbestimmung.* Etwa 1 g wird Platintiegel anfangs allmälig, zuletzt bis zur starken Rothgluth erhitzt. ch dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen. Gewichtsverlust Wasser + Kohlendioxyd.

Calciumhydroxyd und -Carbonat werden wie im gebrannten lk bestimmt. Die auf folgender Seite stehende Tabelle dient zur stimmung des Calciumhydroxyds in der Kalkmilch.

Betrieb. 1) **Rohsoda.** * A) *Verfahren nach Lunge's schenbuch.* 50 g des gröblich gepulverten Durchschnittsmusters den mit 480 ccm Wasser von 45° digerirt, wodurch 500 ccm ssigkeit entstehen. Nach dreistündigem Stehen verwendet man die re Flüssigkeit zu den folgenden Proben.

a) Gesammtalkali und Natriumcarbonat. 10 ccm (= 1 g Roh-a) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titrirt. Hierdurch ährt man den alkalimetrischen Gesammtgehalt an Na_2CO_3, NaOH : Na_2S. Wenn man die unter b) und c) gefundenen Werthe von iem subtrahirt, so bekommt man die Menge Natriumcarbonat, nämlich 53 g für jeden Cubikcentimeter der Normalsäure.

b) Natriumhydroxyd wird bestimmt, indem man 20 ccm der ge in einem 100 ccm-Kolben mit überschüssigem Baryumchlorid ver-t (hierzu werden 10 ccm einer zehnprocentigen Lösung von $BaCl_2$, ı stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke hinzu-ıgt, umgeschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der lerschlag klar abgesetzt; man filtrirt durch ein trockenes Filter und rt 50 ccm mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Lackmus als cator. Jeder Cubikcentimeter der Säure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g, der wirklich angewendeten Menge Rohsoda an. Hierbei wird auch riumsulfid als Aetznatron bestimmt.

c) Natriumsulfid. Man verdünnt 10 ccm der Lösung auf ca. ccm, säuert mit Essigsäure an und titrirt mit Jodlösung unter Be-ıung von Stärke als Indicator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung 7 g J im Liter) anwendet, entspricht jeder Cubikcentimeter derselben 39 g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,256 g J im r anwenden, von der jeder Cubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Anwendung der Zehntelnormallösung kann man die verbrauchten kcentimeter, nach Division durch 10, sofort auf die unter a) ver-

uchte Säuremenge beziehen. Andere niedere Schwefelungsstufen als S braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen.

d) Natriumchlorid. Man neutralisirt 10 ccm der Lösung möglst genau mit Salpetersäure [am bequemsten, indem man von einer rmalsalpetersäure (63 g HNO_3 im Liter) gerade so viel Cubikcentiter zusetzt, als unter a) verbraucht worden waren] erhitzt zur Verung des H_2S zum Kochen, filtrirt von etwa ausgeschiedenem Schwefel setzt etwas Kaliumchromat hinzu und titrirt mit Silberlösung nach '60. Jeder Cubikcentimeter Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g Cl an; von einer im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthaltenden Lösung enticht 1 ccm 0,001 g NaCl.

e) Natriumsulfat. Man säuert 10 ccm mit Salzsäure an, erhitzt n Kochen, versetzt mit Chlorbaryum, filtrirt, wäscht den Niederschlag, ngt ihn noch feucht in einen Platintiegel, glüht und wägt als $BaSO_4$. er Gewichtstheil $BaSO_4$ entspricht 0,6094 Na_2SO_4.

f) Zusammensetzung der Lauge nach der Carbonisation. Durchschnittsmuster der sämmtlichen Schmelzen wird durch Zumengiessen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe ildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlendioxyd carbonisirt, irt, die klare Lösung abgedampft; im Trockenrückstande werden CO_3, Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

B) *Verfahren der Aetznatronbestimmung nach Cl. Wink-* 10 ccm der Lauge werden in einem gewöhnlichen Kolben mit überissigem Baryumchlorid versetzt (5 ccm einer 10 procentigen Lösung), fügt kochendes Wasser hinzu und schüttelt um. Unter Anwendung Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator wird mit Normaloxalsäure dem Aetznatrongehalt der Probe entsprechende Menge Aetzbaryt titrirt und zwar ohne Filtration (s. S. 774). Jeder Cubikcentimeter lsäure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g, d. i. den angewendeten 10 ccm ge an.

C) *Bestimmung von Natriumsulfid nach Lestelle.* Man eitet eine Normallösung von ammoniakalischem Silbernitrat, indem 27,69 g Feinsilber in reiner Salpetersäure löst, der Flüssigkeit ccm Ammoniakflüssigkeit zusetzt und das Ganze auf ein Liter vernt. Jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit entspricht dann 10 mg S. Bei Vornahme der Untersuchung werden 10 ccm der Sodalösung Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf man die ammokalische Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette tropfense zusetzt; dabei entsteht ein schwarzer Niederschlag von Silberid. Wenn man dem Ende der Reaction nahe ist, filtrirt man und setzt das Filtrat von Neuem mit der Silberlösung, bis nach wiederter Filtration ein Tropfen des Filtrats nur noch eine leichte Trübung ihrt. Bei sehr geringen Mengen von Sulfid muss man die Silberng verdünnter anwenden.

ı vornherein fast genau treffen und durch Tüpfelproben beendigen ɑn. (Dieses Verfahren giebt bessere Resultate und ist schneller ausırbar als Zusatz von Chlorkalklösung im Ueberschuss und Austreiben s Chlors durch Erwärmen, wobei leicht Zersetzung des Ferridcyantriums eintritt.)

Zu der oxydirten Flüssigkeit fügt man aus einer Bürette Zehntelrmal-Kupferlösung (enthaltend 3,175 g Cu oder 12,475 g kryst. Kupferriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3Fe_3Cy_{12}$ gefällt wird, bis ein Tropfen r trüben Flüssigkeit auf einem Porcellanteller mit einem Tropfen vernnter Eisenvitriollösung keine Blaufärbung mehr hervorbringt, sondern einen Augenblick deutlich röthlich erscheint. Jeder Cubikcentimeter Kupferlösung sollte 0,01013 g Na_4FeCy_6 anzeigen. Dies ist jedoch ch neueren Versuchen (Chem. Ind. 1882, S. 79) nicht der Fall, sondern n verbraucht zu wenig Kupferlösung, muss also jeden Cubikcentiter derselben = 0,0123 g Na_4FeCy_6 setzen, oder noch besser den rkungswerth der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyankalium ch Versuche festsetzen.

h) Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd[1]. Man übertigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche nge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist; der Niederschlag :t sich leicht ab und kann gut filtrirt und ausgewaschen werden. m Auswaschen mit heissem Wasser wird er intensiv blau (durch lung von Berlinerblau?); beim Glühen hinterbleiben SiO_2, Al_2O_3 und O_3.

i) Eine grössere Probe der Lauge wird durch Einleiten von CO_2 onisirt, filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand auf Alinität, Na_2SO_4 und NaCl, untersucht.

3) **Carbonisirte Lauge.** * *Gehalt an Bicarbonat* (Monoriumcarbonat). Zur Bestimmung versetzt man 20 ccm der Lauge r nach Umständen mehr) in einem 100 ccm-Kolben mit 10 ccm (auf ige Abwesenheit von Kohlendioxyd zu prüfenden!) Halbnormalnoniak (= 0,0085 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von ırbaryum, füllt mit Wasser zur Marke auf, lässt in dem gut verossenen Kolben absetzen, giesst durch ein trockenes Filter und titrirt cm mit Normal-Salzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel: 10 — x) giebt dann die Menge des als Bicarbonat in der angewenn Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an[2]. Um dieselbe mit

---

[1] Nach Parnell, Chem. Ind. 1880, S. 242.

[2] Wenn das Ammoniak nicht genau halbnormal ist, was sich ohnehin nicht die Länge erreichen lässt, so muss man in obiger Formel statt der Zahl ine entsprechende andere, die mg CO_2 pro Cubikcentimeter des Ammoniaks chnende, und statt 10 die einer Menge von 5 ccm Normalsäure enthende Zahl von Cubikcentimeter des Ammoniaks einsetzen.

ɜlle II, über den Gehalt von concentrirten Lösungen von Natriumcarbonat bei 30° C.[1]) (Lunge's Taschenbuch).

Grade			100 Theile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
Baumé	Twaddell	Fleischer	Na_2CO_3	Na_2CO_3,10aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3,10aq.
18	28,4	14,2	13,79	37,21	157,5	425,0
19	30,4	15,2	14,64	39,51	168,7	455,2
20	32,4	16,2	15,49	41,79	180,0	485,7
21	34,2	17,1	16,27	43,89	190,5	514,0
22	36,0	18,0	17,04	45,97	201,1	542,6
23	38,0	19,0	17,90	48,31	214,0	577,5
24	40,0	20,0	18,76	50,62	225,1	607,4
25	42,0	21,0	19,61	52,91	237,3	640,3
26	44,0	22,0	20,47	55,29	249,7	673,8
27	46,2	23,1	21,42	57,80	263,7	711,5
28	48,2	24,1	22,29	60,15	276,6	746,3
29	50,4	25,2	23,25	62,73	291,1	785,4
30	52,6	26,3	24,18	65,24	305,4	824,1
31	54,8	27,4	25,11	67,76	319,9	863,2
32	57,0	28,5	26,04	70,28	334,6	902,8
33	59,4	29,7	27,06	73,02	351,0	947,1
34	61,6	30,8	27,97	75,48	365,9	987,4

ränderung des Volumgewichtes durch Temperatur-ɜrung. (Annähernde Mittelwerthe — für ± 1° C. nach Lunge's Taschenbuch, S. 138 ff.)

Für Temperaturen von					Für specifisches Gewicht		
30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 70°	70 bis 100°	von	bis	
02	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	1,010	1,050	bei 15° C.
03	0,0004	0,0004	0,0006	0,0005	1,060	1,070	bei 15° C.
04	0,0004	0,0004	0,0006	0,0006	1,080	1,110	bei 15° C.
04	0,0004	0,0005	0,0006	0,0006	1,120	1,170	bei 15° C.
04	0,0004	0,0006	0,0007	0,0007	1,180	1,200	bei 15° C.
05	0,0004	0,0005	0,0007	0,0007	1,210	1,240	bei 15° C.
	0,0005	0,0005	0,0007	0,0007	1,241	1,252	bei 30°
	0,0005	0,0005	0,0006	0,0008	1,263	1,285	bei 30°

Diese Temperatur ist gewählt, weil die concentrirtesten Lösungen bei cht bestehen können.

4) **Sodarückstand.** * 50 g werden in feuchtem Zustand (gewöh 40 Proc. Wasser enthaltend) abgewogen (beim Trocknen an der Luft ändert sich die Zusammensetzung durch Oxydation), mit 490 ccm W von 40° digerirt; nur je 50 ccm werden zur Untersuchung verwend

Alkalinität. Man dampft 50 ccm mit Zusatz von Am carbonat [1]) zur Trockne ein, erhitzt bis zur Vertreibung der Ammo salze, nimmt mit Wasser auf, filtrirt und titrirt die klare Lösung Normalsalpetersäure, von der jeder Cubikcentimeter 0,053 g Na_2 oder im vorliegenden Falle 0,106 Proc. des feuchten Rückstandes an

Gesammt-Natron (einschliesslich der unlöslichen Na salze [2]). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porcellan- Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig a schlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft ab, er bis zur Vertreibung der freien Schwefelsäure, setzt heisses Wasser h kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt il einen 250 ccm-Cylinder. Behuf Neutralisirung eines etwaigen B standes von Säure und zur Fällung von Magnesia setzt man etwas Kalkmilch hinzu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch giessen der ersten, alkalihaltigen Wässer), füllt bis zur Marke, läss sitzen, fügt zu 50 ccm der klaren Lösung 10 ccm gesättigtes Barytwa giesst die Mischung durch ein trockenes Filter, fällt in 50 ccm Filtrats das Baryum durch Einleiten von CO_2, filtrirt und titrirt Filtrat mit Normalsalzsäure. Jeder Cubikcentimeter desselben 1 Proc. Na_2O an.

5) **Sodamutterlauge.** *Verfahren nach Mohr.* 10 ccm Mutterlauge werden zu 500 ccm verdünnt und je 50 ccm zu den nachfolgenden Bestimmungen verwendet.

a) Natriumsulfid + Natriumhyposulfit. 50 ccm (= 1 der ursprünglichen Lauge) werden mit ausgekochtem Wasser verdi mit Essigsäure angesäuert und mit Zehnteljodlösung titrirt. Verbrau ·ikcentimeter Jodlösung = x.

b) Natriumhyposulfit. 50 ccm werden mit Zinksulfat ge nach dem Filtriren mit Zehnteljodlösung titrirt (1 ccm entsp ·8 g wasserfreien Natriumhyposulfits). Verbrauchte ccm = y.

x — y entspricht dem Gehalte an Natriumsulfid.

c) Natriumhydroxyd + Natriumsulfid. 50 ccm der verdün Flüssigkeit werden mit Normalsalzsäure titrirt. Die verbrauchten Cu centimeter seien = z. Es entspricht dann $z - \frac{(x - y)}{10}$ dem Gel Natriumhydroxyd.

---

1) Nothwendigkeit dieses Zusatzes Chem. Ind. 1881, S.
2) Soda-Industrie II, S. 422.

l) Eisensulfid. 10 ccm der ursprünglichen Lauge werden mit
nsalpeter geschmolzen und in Wasser gelöst; ein Theil der Lösung
nit Salzsäure gesättigt, das sich hierdurch vollkommen abscheidende
oxyd wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und nach Reduction mit
durch Chamäleon bestimmt.

1 Eisen = 1,572 Eisensulfid.

;) **Kaustische Lauge.** *Carbonat* etc. Die Untersuchung geschieht
ei Rohsoda (S. 789 u. ff.) angegeben ist.

Gehalt an Aetznatron. Zur Ermittelung dient folgende
le:

belle über den Gehalt von Aetznatronlaugen bei 15° C.
(Lunge's Taschenbuch, S. 146).

.	Grade			100 Theile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
.	Baumé	Twaddell	Fleischer	Na_2O	NaOH	Na_2O	NaOH
7	1	1,4	0,7	0,47	0,61	4	6
4	2	2,8	1,4	0,93	1,20	9	12
2	3	4,4	2,2	1,55	2,00	16	21
9	4	5,8	2,9	2,10	2,71	22	28
5	5	7,2	3,6	2,60	3,35	27	35
5	6	9,0	4,5	3,10	4,00	32	42
2	7	10,4	5,2	3,60	4,64	38	49
0	8	12,0	6,0	4,10	5,29	43	56
7	9	13,4	6,7	4,55	5,87	49	63
5	10	15,0	7,5	5,08	6,55	55	70
3	11	16,6	8,3	5,67	7,31	61	79
1	12	18,2	9,1	6,20	8,00	68	87
0	13	20,0	10,0	6,73	8,68	74	95
8	14	21,6	10,8	7,30	9,42	81	104
6	15	23,2	11,6	7,80	10,06	87	112
5	16	25,0	12,5	8,50	10,97	96	123
4	17	26,8	13,4	9,18	11,84	104	134
2	18	28,4	14,2	9,80	12,64	112	144
2	19	30,4	15,2	10,50	13,55	121	156
2	20	32,4	16,2	11,14	14,37	129	167
1	21	34,2	17,1	11,73	15,13	137	177
)	22	36,0	18,0	12,33	15,91	146	188

Spec. Gew.	Grade			100 Theile enthalten Theile		1 cbm enthält	
	Baumé	Twaddell	Fleischer	Na_2O	NaOH	Na_2O	Na
1,190	23	38,0	19,0	13,00	16,77	155	20
1,200	24	40,0	20,0	13,70	17,67	164	21
1,210	25	42,0	21,0	14,40	18,58	174	22
1,220	26	44,0	22,0	15,18	19,58	185	23
1,231	27	46,2	23,1	15,96	20,59	196	2
1,241	28	48,2	24,1	16,76	21,42	208	26
1,252	29	50,4	25,2	17,55	22,64	220	28
1,263	30	52,6	26,3	18,35	23,67	232	29
1,274	31	54,8	27,4	19,23	24,81	245	31
1,285	32	57,0	28,5	20,00	25,80	257	33
1,297	33	59,4	29,7	20,80	26,83	270	34
1,308	34	61,6	30,8	21,55	27,80	282	36
1,320	35	64,0	32,0	22,35	28,83	295	38
1,332	36	66,4	33,2	23,20	29,93	309	39
1,345	37	69,0	34,5	24,20	31,22	326	4
1,357	38	71,4	35,7	25,17	32,47	342	44
1,370	39	74,0	37,0	26,12	33,69	359	46
1,383	40	76,6	38,3	27,10	34,96	375	4
1,397	41	79,4	39,7	28,10	36,25	392	50
1,410	42	82,0	41,0	29,05	37,47	410	[illegible]
1,424	43	84,8	42,4	30,08	38,80	428	55
1,438	44	87,6	43,8	31,00	39,99	446	57
1,453	45	90,6	45,3	32,10	41,41	466	60
1,468	46	93,6	46,8	33,20	42,83	487	62
1,483	47	96,6	48,3	34,40	44,38	510	65
1,498	48	99,6	49,8	35,70	46,15	535	69
1,514	49	102,8	51,4	36,90	47,60	559	721
1,530	50	106,0	53,0	38,00	49,02	581	75

7) **Kalkrückstand.** * *Natriumhydroxyd und -Carbon*
Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natriumverbindungen) Zusatz von Ammoncarbonat zur Trockne, digerirt mit heissem Was filtrirt, wäscht aus und bestimmt den alkalimetrischen Werth des Filtr Das Natron kann ursprünglich theils als NaOH, theils als Na_2CO_3 handen gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,031 g per Cub centimeter Normalsäure) ausgedrückt.

Aetzkalk. Man titrirt mit Normaloxalsäure und Phenolphtaleïn er Lackmus nach S. 789. Von dem Resultate muss man den in 1) fundenen Betrag abziehen, soweit derselbe NaOH bedeutet; man wird inen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Be- ıges 1) ansetzt.

Calciumcarbonat. Man titrirt mit Normalsalzsäure und ɜthylorange. Von der gefundenen Anzahl Cubikcentimeter zieht man ɜ den Bestimmungen 1) und 2) entsprechende Mengen Natrium- und .lciumoxyd ab; der Rest verbleibt für $CaCO_3$.

8) **Ausgesoggte Salze.** * Man löst 50 g in 1 Liter Wasser und tnimmt einzelne Proben mit der Pipette.

Alkalimetrischer Titer wird mit Normalsalzsäure bestimmt.

Chlornatrium. Man neutralisirt mit Normalsalpetersäure und rfährt im übrigen wie S. 760 beschrieben.

Natriumsulfat. Man übersättigt mit Salzsäure in geringem ·berschusse, fällt mit Chlorbaryum und wägt als $BaSO_4$.

Natriumsulfit, -hyposulfit etc. Man versetzt mit über- ıüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaction und lorgeruch eintritt, fällt mit $BaCl_2$ und zieht von dem gefundenen $BaSO_4$ n für Natriumsulfat ermittelten Werth ab. Den Rest berechnet man ı besten als „Na_2SO_4 aus oxydirbaren Schwefelverbindungen“.

9) **Bodensatz.** * 10 g desselben werden in Wasser gelöst. Der filtrirte, nur ausgewaschene Rückstand giebt nach dem Trocknen und ühen:

das Unlösliche. In diesem kann man das Eisen durch Auf- ıen in concentrirter Salzsäure, Reduciren mit Zink, Zusatz von Mangan- .z und Titriren mit Chamäleon nach S. 720 besonders bestimmen;

den alkalimetrischen Titer durch Titration mit Normal- .zsäure und

Natriumcarbonat, welches wie bei kaustischer Soda des ındels bestimmt wird.

Erzeugniss. 1) **Handelssoda.** * *Alkalimetrische Grä- gkeit.* Zur Bestimmung derselben ist es bequem 26,5 g abzuwägen, einem 500 ccm-Kolben aufzulösen und für jede Probe 50 ccm heraus- pipettiren, wobei nach deutscher Handels-Usance nicht filtrirt wird; ler Cubikcentimeter der Normalsäure entspricht dann unmittelbar Proc. Na_2CO_3. Als Normalsäure wendet man Salzsäure an, die im ter 36,5 g HCl enthält und auf chemisch reines Natriumcarbonat stellt, sowie mit Silbernitrat controlirt ist. Als Indicator dient Lackmus- ctur oder Methylorange.

lige Analyse. Es werden 50 g in warmem Wasser
st und

a) der unlösliche Rückstand abfiltrirt und ausgewaschen; das Filtrat und die Waschwässer werden auf ein Liter gebracht.

b) Natriumcarbonat wird durch Titriren von 20 ccm des Filtrats (1 g) mit Normalsalzsäure ermittelt, unter Abzug des unter 3) gefundenen Betrages; der Betrag unter 4. ist stets sehr gering.

c) Natriumhydroxyd. Die Bestimmung geschieht mittelst Chlorbaryum nach S. 789 oder 791.

d) Natriumsulfid. 100 ccm (5 g) werden mit ammoniakalischer Silberlösung, welche im Liter 13,345 g Ag enthält und pro Cubikcentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt, titrirt. Man erhitzt die Sodalösung zum Sieden, versetzt mit Ammoniak und tropfelt die Silberlösung aus einer, in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette hinzu, so lange ein schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um letzteres genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation eine Probe ab und titrirt das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jeder Cubikcentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 Proc. Na_2S an.

e) Natriumsulfit. Man säuert 100 ccm der Lösung (5 g) mit Essigsäure an, setzt Stärkelösung hinzu und titrirt mit Jodlösung bis Blaufärbung eintritt. Eine Zehntelnormal-Jodlösung zeigt pro Cubikcentimeter 0,0063 g Na_2SO_3 oder 0,126 Proc. an; die S. 789 erwähnte Lösung von 3,256 g Jod im Liter entspricht pro Cubikcentimeter 0,001615 g Na_2SO_3, oder 0,0323 Proc. Von dem gefundenen Werthe muss man den unter 4) erhaltenen Betrag abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der Zehntelnormal-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

f) Natriumsulfat. Man säuert 20 ccm (1 g) mit Salzsäure an, fällt mit Chlorbaryum, glüht und wägt, 1,000 Thl. $BaSO_4$ = 0,6094 Thl. Na_2SO_4.

g) Natriumchlorid. Man neutralisirt 20 ccm (1 g) mit Normal-Salpetersäure (man bedarf ebensoviel Cubikcentimeter HNO_3, wie unter b) HCl nöthig waren), versetzt mit Kaliumchromat und titrirt mit Zehntel-Silberlösung nach S. 760. Jeder Cubikcentimeter derselben zeigt 0,00585 g NaCl an.

h) Eisen. Man neutralisirt 100 ccm (5 g) mit Schwefelsäure; reducirt mit Zink und titrirt mit Zwanzigstelnormal-Chamäleonlösung, wovon jeder Cubikcentimeter 0,0028 g Fe (= 0,056 Proc.) anzeigt.

2) **Kaustische Soda des Handels.** * Nach Lunge's Taschenbuch löst man 50 g der gereinigten Substanz (s. Uebersicht S. 785) zu einem Liter auf und entnimmt davon Proben zur Untersuchung.

Alkalimetrischer Titer. Zur Bestimmung wendet man 20 ccm (1 g) an und titrirt mit Normalsäure.

Natriumcarbonat. Zur Bestimmung ist vom Verein deutscher Sodafabrikanten im „Taschenbuch“ als Norm die Gewichtsbestimmung des ausgetriebenen Kohlendioxyds unter Benutzung des S. 694 abgebildeten Apparates zur Annahme gelangt. Die Zersetzung erfolgt mit verdünnter Schwefelsäure; das Kupfervitriolbimssteinrohr (Nr. 3) findet keine Verwendung.

Die übrigen Bestimmungen erfolgen in der bei der Handelssoda angegebenen Weise.

11) Schwefelregeneration aus dem Sodarückstande.

Rohstoff. Sodarückstand. Die Sodafabrikation nach Leblanc'schem Verfahren liefert in dem ausgelaugten Sodarückstande den Rohstoff. Die Untersuchung erstreckt sich auf Ermittelung des Schwefelgehaltes.

* *Gesammt- und oxydirbarer Schwefel.* Man kocht 2 g des Rückstandes mit Salzsäure, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt den grössten Theil der Säure im Filtrat mit Soda, fällt mit Baryumchlorid, filtrirt, wäscht und glüht das Baryumsulfat, aus welchem der als Schwefelsäure vorhandene Schwefel berechnet wird = a). — Eine andere Probe von 2 g wird mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren; man filtrirt und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrat durch Baryumchlorid, auf diese Weise erfährt man den Gesammtschwefel b). Die Differenz b — a stellt den oxydirbaren Schwefel — das theoretische Maximum des wiedergewinnbaren — dar.

Betrieb. 1) **Schwefellaugen.** Die, im Folgenden mitgetheilte, von R. Jurisch in der Chem. Ind. (III, 159) veröffentlichte Methode [1]) bezieht sich freilich nur auf die Regeneration nach Mond, dürfte doch auch auf andere Verfahren mit entsprechender Abänderung übertragbar sein. Sie giebt zur zahlenmässigen Beurtheilung der Laugen genaue Anleitung und erlaubt nicht nur zu unterscheiden, ob die Lauge über- oder unterblasen, sondern auch genau anzugeben, wie weit die Oxydation über oder unter dem richtigen Punkte angekommen sei.

* *Ausführung der Proben.* I. Probe: Man nimmt mittelst einer 3,2 ccm fassenden Pipette 6,4 ccm Schwefellauge, fügt eine Lösung von Natriumacetat und dann eine reichliche Menge von Zinksulfat hinzu, verdünnt auf 200 ccm, filtrirt durch ein trockenes Filter, fügt zu

1) Diese Methode ist die seiner Zeit von Mond ausgearbeitete und nach dessen Mittheilungen in Lunge's Sodaindustrie II, S. 594, veröffentlichte. Von Jurisch ist dieselbe nur genauer ausgearbeitet.

hinzu und titrirt mit Zehntelnormal-Natronlösung (4,0

Die Schwefellauge enthält dithionigsaures Calciu
ciumhydrosulfür, (H_2CaS_2), und Calciumhyposulfite
sammensetzung. Für die täglichen Proben können
Verbindungen einfach als CaS_2 betrachtet werden, da
nur sehr kleine Mengen Schwefel mehr enthalten, als
entspricht. Beim Titriren mit Jodlösung finden fo
statt: $2(CaS_2O_3) + 2J = CaS_4O_6 + CaJ_2$; CaS_2 +
$H_2CaS_2 + 4J = CaJ_2 + S_2 + 2HJ$. 1 ccm der gebr
(0,0127 g) zeigt daher an: 0,0152 g CaS_2O_3, 0,0052
H_2CaS_2, oder auch 0,0064 g S in der Form von CaS
der Form von CaS_2, 0,0016 g S in der Form von H_2C
ausgedrückt, 32 g S werden angezeigt: in der Verbind
einhalbmal 127 g Jod, in der Verbindung CaS_2 durch ei
der Verbindung H_2CaS_2 durch zweimal 127 g Jod.
giebt, da aller Schwefel des H_2CaS_2 und des CaS_2
gefällt wird, nur diejenige Menge Jod, welche dem vo
entspricht. Die zweite Probe giebt die Menge Jod, we
liche vorhandenen Schwefelverbindungen beansprucht
renz ergiebt daher diejenige Jodmenge, welche für
zusammen nöthig ist. Die Reaction von Jod auf H
statt unter gleichzeitiger Bildung einer gewissen Men
säure, welche dem ausgefällten Schwefel äquivalent ist
Atome Schwefel, welche gefällt werden, entstehen zw
wasserstoff. Durch die dritte Probe bestimmt man
gebildeten Jodwasserstoffs durch Titration mit Zehn
lösung: $2HJ + 2HNaO = 2NaJ + 2H_2O$. 1 ccm
(0,0031 g HNaO) zeigt 0,0128 g Jodwasserstoff oder
in der Verbindung H_2CaS_2 an. Für diese Mengen Sc
zweiten Probe 0,0254 g Jod erforderlich gewesen. Od

[illegible]er Schwefellauge in der Form von CaS_2 oder von höheren Sulfiden des [illegible]alciums enthaltenen Schwefels nöthig ist. Die Menge Jod also, welche [illegible]on den drei Hauptbestandtheilen der Schwefellauge beansprucht wird, [illegible]hält man bezüglich des CaS_2O_3 durch die Anzahl der Cubikcentimeter [illegible]er ersten Probe; bezüglich des H_2CaS_2 durch die doppelte Anzahl der [illegible]ubikcentimeter Kalilösung der dritten Probe; bezüglich des CaS_2 durch [illegible]e Differenz zwischen der Anzahl der Cubikcentimeter der zweiten [illegible]robe und der Summe der Anzahl von Cubikcentimetern, welche die [illegible]iden anderen Bestandtheile beanspruchen.

Berechnung. Gesammt-Schwefelmenge in der Lauge. Be[illegible]ichnet man mit x die Anzahl der Cubikcentimeter Zehntelnormal-Jodlösung [illegible]r ersten Probe, mit y diejenige der zweiten Probe und mit z die Anzahl der [illegible]bikcentimeter Zehntelnormal-Kalilösung der dritten Probe; — und angenom[illegible]n, 3,2 ccm Schwefellauge enthalten A g Schwefel in der Form von CaS_2O_3, [illegible] Schwefel in der Form von H_2CaS_2, B g Schwefel in der Form von CaS_2, [illegible] ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dass $A = 0,0064\,x$ enthalten in 0,0152 [illegible] CaS_2O_3, $C = 0,0016\,(2z)$ enthalten in $0,00265\,(2z)$ g H_2CaS_2, $B = 0,0032$ [illegible] $= 2z - x)$ enthalten in $0,0052\,(y - 2z - x)$ g CaS_2. — Daraus ergiebt [illegible] für die Gesammtmenge des in 3,2 ccm Schwefellauge enthaltenen Schwefels [illegible]), folgender Ausdruck: $S_{tot} = A + B + C, = 0,0064\,x + 0,0016\,(2z) + 0,0032$ [illegible]$-2z-x), = 0,0032\,(x + y - z)$ g in 3,2 ccm Lauge, oder $= (x + y - z)$ g [illegible] Liter. — Das specifische Gewicht der Schwefellaugen variirt zwischen 1,04 [illegible] 1,10, liegt jedoch wenigstens bei etwa 1,06. Begeht man nun den kleinen [illegible]ler, die Dichtigkeit der Lauge gleich derjenigen des Wassers zu setzen, so [illegible]n die 3,2 ccm Lauge 3,2 g. Man erhält daher den Procentgehalt der Lauge [illegible] Gesammtschwefel aus der Proportion $3,2 : 0,0032\,(x + y - z) = 100 : S_{tot}$; [illegible] $= \frac{x + y - z}{10}$ Proc. Diese Formel giebt ein zu grosses Resultat, weil [illegible] specifische Gewicht der Lauge grösser als Eins ist. Die wirkliche Gesammt[illegible]wefelmenge würde liegen zwischen den Grenzen $\frac{x + y - z}{10}$ und $\frac{x + y - z}{11}$ Proc. [illegible]e Formel giebt aber andererseits auch ein zu kleines Resultat, da ja, wie [illegible]on Eingangs bemerkt, die Schwefellauge etwas mehr Schwefel enthält, als [illegible] hier angenommenen Formel CaS_2 entspricht. — Die Formel ist also mit [illegible]i Fehlern behaftet, welche die Tendenz haben, einander auszugleichen.

[illegible] Der aus der Lauge ausfällbare Schwefel. Für den Fabrikanten [illegible] von der Gesammt-Schwefelmenge nur derjenige Antheil von Nutzen, wel[illegible]r durch Salzsäure ausfällbar ist. Es ist daher eine schnelle Bestimmung [illegible]es Antheils besonders wünschenswerth. — Bei der Zersetzung der Schwefel[illegible]e mit Salzsäure finden folgende Reactionen statt: $CaS_2O_3 + 2\,CaS_2$ [illegible] $6\,HCl = 3\,CaCl = 3\,H_2O + 6\,S$; $CaS_2O_3 + H_2CaS_2 + 4\,HCl = 2\,CaCl_2$ [illegible] $3\,H_2O + 4\,S$. Wenn die Lauge nur CaS_2O_3 und $2\,CaS_2$ enthielte, so [illegible]rde aller darin enthaltene Schwefel durch Salzsäure ausgefällt werden. Bei [illegible] Jodproben würde diese Schwefellauge erfordert haben: Für CaS_2O_3 [illegible]od, für $2\,CaS_2$ 4 Jod, im Ganzen 5 Jod. Wenn die Lauge nur CaS_2O_3 [illegible] H_2CaS_2 enthielte, so würde ebenfalls aller darin enthaltene Schwefel [illegible]rch Salzsäure ausgefällt werden. Die erforderlichen Jodmengen würden [illegible]ragen für CaS_2O_3 1 Jod, für H_2CaS_2 4 Jod, im Ganzen 5 Jod. Eine [illegible]essene Menge Schwefellauge, aus welcher auf Zusatz einer genügenden [illegible]ge Salzsäure aller darin enthaltene Schwefel gefällt wird, erfordert daher [illegible] Gewichtseinheiten Jod. Wenn man aber durch Zusatz von neutraler Zink[illegible]ung allen in CaS_2 und in H_2CaS_2 enthaltenen Schwefel als ZnS ausgefällt

nel kann man auch durch folgende Betrachtungen ableiten: Wenn $\frac{B}{2} + C > A$ so geht in dem Ueberschuss der alkalischen Calciumverbindungen auf Zuvon Salzsäure die Hälfte des als B vorhandenen Schwefels und aller als rhandene Schwefel als H_2S verloren, d. h. der Verlust beträgt $\left(\frac{B}{2} + C - A\right)$g refel, die ausfällbare Schwefelmenge beträgt also: $S_{fäl} = (A + B + C)$ $\frac{B}{2} + C - A\Big) = 0{,}0032\,(x + y - z) - 0{,}0032\left(\frac{y}{2} - \frac{5x}{2}\right)g = \frac{x + y - z}{10}$ $\frac{— 5x}{20}$ Proc. Die Menge des ausfällbaren Schwefels ist um so grösser, ehr der Ausdruck $y - 5x$ sich der Null nähert, bis im Falle $y = 5x$ emeinsame Grenze der normalen Lauge erreicht wird.

an hat also zur Beurtheilung der Laugen folgende Regel: Um den lbaren Schwefel zu finden, multiplicire man die Anzahl der Cubikcenti- der Jodlösung der ersten Probe mit 5. Ist dies Product grösser, als die hl der Cubikcentimeter der zweiten Probe, so ist die Lauge „überblasen". es Product kleiner, als die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der en Probe, so ist die Lauge „unterblasen". Man subtrahire die kleinere von der grösseren, und dividire die Differenz im ersten Falle durch 40, eiten Falle durch 20. Den auf diese Weise erhaltenen Quotienten sub- man von der Gesammtmenge des vorhandenen Schwefels. Will man er so gefundenen Procente in Bezug auf das Laugengewicht lieber per Liter haben, so hat man die Procentzahlen einfach mit 10 zu mul- en. Man entfernt dadurch aus dem Resultate denjenigen Fehler, welcher m specifischen Gewicht der Lauge herrührt, lässt aber den anderen bestehen, welcher durch die Annahme veranlasst ist, dass die Lauge S_2 enthalte, und keine höheren Sulfide.

) **Ablaufende Fällungslaugen.** *Freie Säure* wird mit Normal- und Methylorange titrirt. Bei Anwesenheit von H_2S erfährt rect die freie Salzsäure, da H_2S auf das Orange nicht wirkt; kann die Titrirung auch nach Verjagung des Schwefelwasser- ornehmen). Ist aber, wie gewöhnlich, SO_2 im Ueberschuss, so man durch das Normalnatron die Menge von HCl und SO_2 zu- t. Letztere wird durch Titriren mit Zehnteljodlösung unter usatz ermittelt und in Abzug gebracht.

hwefligesäure wie Schwefelwasserstoff (wenn dieser rschuss ist) werden auf die eben angegebene Weise bestimmt. In ällen entspricht jeder Cubikcentimeter der Jodlösung 0,0016 g S.

eugniss. Regenerationsschwefel wird wie Rohschwefel efelsäure S. 688) untersucht, speciell auf Wassergehalt und

12) Potasche[1]).

Uebersicht. Für die deutsche Potaschenindustrie kommen die Verarbeitungen von Chlorkalium, von Schlempekohle und Wollschweiss in Betracht. Die erstere schliesst sich bezüglic Beaufsichtigung so sehr der des Leblanc-Sodaprocesses an, das diesen verwiesen werden kann. Nur die vom Verein deutscher fabrikanten als Normen im „Taschenbuch" aufgestellten Untersuch methoden für Chlorkalium und Handelspotasche mussten hier nommen werden. Ebenso bieten die Untersuchungen bei der Ver tung von Wollschweiss im Hinblick auf die von Schlempekohle so Eigenthümliches, dass auch hier ein blosser Hinweis genügen wird soll daher bezüglich der Fabrikation im Folgenden nur von der Schle kohlenpotasche die Rede sein. Der Rohstoff für diese wir seine Zusammensetzung ausserordentlich mannigfaltig ist, nur seinem Gehalt an Kaliumcarbonat gehandelt; nur dieses kommt bei der Werthbestimmung in Frage. Im Betrieb (Raffinerien) w die bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationen nach ein sich abscheidenden Salze: Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Ka natriumcarbonat durch die Analyse controlirt. — Unter „Erzeug ist die von Grüneberg angegebene Methode, den Werth der Po zu bestimmen, nach Mohr (Titrirmethode, V. Aufl., 456) mitge Dieselbe stimmt im Allgemeinen mit dem im „Taschenbuch für fabrikation" enthaltenen Gange der Untersuchung überein und h einige ergänzende Zusätze erhalten. Fresenius theilte[2]) eine ger namentlich die etwaige Gegenwart von Kieselsäure und Phospho berücksichtigende Methode mit, auf die hier verwiesen werden Derselbe empfiehlt bei der Berechnung das anwesende Natrium Kaliumhydroxyd vorhanden, zunächst als Hydroxyd, dann als S dann als Carbonat aufzuführen. Das Kalium ist umgekehrt, zue Schwefelsäure, dann an Chlor, dann an Kohlensäure und Kieselsä binden und eventuell als Hydroxyd aufzuführen.

Rohstoffe. 1) **Chlorkalium.** * *Probeziehen.* Dasselbe w wie für „gepulverte Stoffe" unter Abschnitt Schwefelsäure angegeb

Analyse. a) * Feuchtigkeit. Man erhitzt 10 g allmälig bi Glühen und lässt unter dem Exsiccator erkalten.

b) * Kaliumgehalt[3]). α) Bei Abwesenheit von Kaliums löst man 10 g der gut gemischten Probe in einem Halbliterkolben, fül

[1]) Herausgeber ist Herrn W. Graff (Lesum) für gefällige Unterst sehr verpflichtet.

[2]) Quantitative Analyse, 6. Aufl., II, 284 ff.

[3]) Nach West und Zuckschwert, Zeitschr. für analyt. Chemie, 1881,

rke auf und filtrirt. Von dem Filtrate werden 20 ccm (0,4 g) in einer rcellanschale mit 7 ccm einer Platinchloridlösung versetzt, welche in 0 ccm 10 g Pt enthält. Man dampft auf dem Wasserbade unter öfterem uschütteln oder Umrühren zur Syrupsconsistenz ein, so dass die HCl m grössten Theil verjagt wird und die Masse nach dem Erkalten ocken erscheint.

Darauf übergiesst man die Masse mit etwa 10 ccm fünfundneunzigrocentigem Alkohol, zerreibt gründlich und giesst die Flüssigkeit durch n bei 115° getrocknetes und gewogenes Filter, übergiesst den krystallischen Rückstand nochmals mit Alkohol, reibt denselben wiederum durch, iesst die Flüssigkeit ab und wiederholt dies so lange, bis der Alkohol völlig rblos bleibt und keine Reaction auf Chlor zeigt. Das zurückbleibende aliumplatinchlorid wird nunmehr auf das Filter gebracht, nochmals mit enig Alkohol gewaschen, nach $\frac{1}{2}$stündigem Trocknen bei 110 bis 115° wogen. Jeder Gewichtstheil K_2PtCl_6 entspricht 0,30521 KCl.

β) Bei Anwesenheit von Kaliumsulfat. Geringe Mengen dan berücksichtigt man nicht. Bei Gemischen aber, welche viel K_2SO_4 thalten oder vorzugsweise daraus bestehen, muss man dieses Salz durch aryumchlorid in KCl überführen. In Stassfurt verfährt man wie folgt[1]: an löst 10 g des Salzes in einem Halbliterkolben in etwa 350 bis 0 ccm Wasser und etwa 25 ccm 25 procent. Salzsäure auf und fügt ter öfterem Aufkochen so viel Chlorbaryumlösung hinzu, bis die hwefelsäure fast genau ausgefällt ist. Die Chlorbaryumlösung ist fast sättigt und enthält im Liter 50 ccm wässerige Salzsäure. Bei einiger bung trifft man den Punkt, wo die Schwefelsäure beinahe vollständig fällt ist, leicht, ein kleiner Ueberschuss derselben ist auf das Resultat ne Einfluss, während überschüssiges Chlorbaryum die Bestimmung lerhaft macht. (Will man sich auf die Art des Chlorbaryumzusatzes cht einlassen, so bestimmt man den Schwefelsäuregehalt des Salzes und zt die berechnete Menge Chlorbaryum hinzu.) Man füllt nun den lben bis zur Marke, schüttelt und lässt absitzen. Im Uebrigen wird : Analyse wie im erstbeschriebenen Falle ausgeführt; jedoch muss man rauf achten, dass beim Abdampfen alle freie Salzsäure verjagt wird, s namentlich bei magnesiumhaltigen Salzen nicht leicht ist. Da man s Volumen des abgeschiedenen Baryumsulfats nicht berücksichtigt hat d weil durch letzteres eine kleine Menge KCl mit niedergerissen wird, darf das Resultat einer Correctur, welche in folgender Weise angebracht rd: Man berechnet aus dem Schwefelsäuregehalt des Salzes das Volumen des niedergeschlagenen Baryumsulfats ($1\,g\ K_2SO_4 = 1,337\,g = 0,3\,ccm$ SO_4). Die a ccm Baryumsulfat reissen aber erfahrungsgemäss so viel Cl mit sich nieder, als in 2a ccm Lösung enthalten ist. Das Resultat rd folglich zu niedrig und muss mit $\frac{500 - a}{500 - 2a}$ multiplicirt werden.

---

[1]) West, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1881, S. 357.

nn das Salz z. B. 70 Procent K_2SO_4 enthält, so wird das Ba…
10 g desselben 7 × 0,3 = 2,1 ccm einnehmen, es ist deshalb …
fundene Zahl für K_2PtCl_6 mit $\frac{500 - 2,1}{500 - 4,2} = 1,0043$ zu multi…
Wenn in einem Salze Na_2SO_4 vorkommt, so ist dafür eine entspr…
Menge $BaSO_4$ anzusetzen.

2) **Schlempekohle.** Der Gehalt an Kaliumcarbon… gewöhnlich so in Rechnung gebracht, dass man den Preis für 1 k… feststellt (der Ausdruck lautet gewöhnlich „per Procent kohl… Kalium ..... Pfennig").

Probeziehen. Die für die Analyse maassgebende Pro… meist vom Käufer gezogen und zwar in der Weise, dass von eine… Fasse einer Sendung nach Anbohren einer beliebigen Stelle mi… sogenannten Centrumbohrer [1]) mittelst Pincette oder Löffel einige… (wobei man die Aufnahme von Feuchtigkeit möglichst vermeid… ausgenommen und in ein gut zu verschliessendes Glas gefüllt … Die Gesammtprobe wird in einem erwärmten Mörser gut verrie… mischt und in zwei Gläser gefüllt, von denen eins versiegelt a… für etwaige Differenzen aufbewahrt oder dem Verkäufer zugeschi… Diese Art des Probeziehens liefert, obwohl sie ja für den Kä… beste Controle bietet, nicht immer befriedigende Resultate. M… zuweilen von einer und derselben Waggonladung zweimal Probe… und bei der Analyse dieser beiden Proben eine Differenz von … Procenten finden. Richtiger (an einigen Orten auch ausgefüh… vom Fabrikanten des Rohmaterials von jedem Brande vor dem V… Muster genommen, die verschiedenen Muster werden dann i… Glase vereinigt und der Sendung beigegeben.

Die Untersuchung selbst. Bei dieser kommen in … Bikaliumcarbonat (Potasche), Binatriumsulfat (Sulfat), Kaliu… Binatriumcarbonat (Soda), Feuchtigkeit und häufig Unlösliche… Analyse wird in der Regel nach dem im Nachfolgenden besch… Gange vorgenommen. Derselbe ist rasch ausführbar und gen… kommen für technische Zwecke. Allerdings werden etwa vorko… …iumsilicat oder -Phosphat mit als Kaliumcarbonat in R… …acht, aber für die meisten Zwecke, namentlich für die… …kation, ist es ja gleichgültig, ob das Kalium an Phosp… …er Kohlensäure gebunden ist, da beim Umsetzen mit Kalk doc… Kaliumhydroxyd gebildet wird.

a) Feuchtigkeit. Zur Bestimmung derselben werden 10 … im geschlossenen Tiegel längere Zeit der schwachen Rothgluth a… und nach dem Erkalten im Exsiccator wieder gewogen. Die G… abnahme wird als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

---

[1]) … S. 783.

b) Unlösliches. Nach erfolgter Wasserbestimmung wird der Tiegel ost Inhalt im Becherglase mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit wird rch ein vorher bei 120°C. getrocknetes und dann gewogenes Filter trirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf man das Filtrat auf i0 ccm auffüllt. Der Rückstand auf dem Filter wird wieder bei 120° strocknet, gewogen und als Unlösliches aufgeführt. Das Auswaschen it heissem Wasser beziehungsweise Auskochen ist erforderlich, da die in vertheilte Kohle sehr leicht Salze zurückhält.

c) Alkalimetrische Bestimmung. 50 ccm des Filtrats beziehungs-eise der nicht filtrirten Lösung werden mit Normalschwefelsäure resp. ormalnatronlauge titrirt, worauf man vorläufig Kalium und Natrium sammen als Kaliumcarbonat berechnet. Als Indicator ist Lackmus, enn man nur nach dem Ansäuern alles Kohlendioxyd durch längeres ochen entfernt, reichlich so scharf wie die neuerdings vorgeschlagenen idicatoren Phenolphtaleïn, Fluoresceïn, Apfelsinenschalentinctur etc. ei den letzteren beeinträchtigt entweder Kohlendioxyd oder Schwefel-asserstoff, von Schwefelalkalien herrührend, die Reaction.

d) Kaliumchlorid. Zur Bestimmung desselben werden weitere)ccm mit $^1/_{10}$ Silberlösung und Bikaliumpychromat als Indicator titrirt. lbstverständlich wird vorher mit Salpetersäure neutralisirt und ein ge-nger Ueberschuss durch reines, chlorfreies Kaliumcarbonat fortgenommen. eringe alkalische Reaction beeinträchtigt die Operation nicht.

e) Kaliumsulfat. Zur Bestimmung desselben werden 50 ccm, bei ringem Gehalt der Potasche an diesem Salze auch wohl 100 ccm, in kannter Weise nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mittelst Baryum-lorid gefällt. Die Wägung des Baryumsulfats ist den verschiedenen trirmethoden vorzuziehen, die Operation verläuft sehr schnell, wenn an nur in reichlich verdünnter Lösung und im Sieden fällt. Der ederschlag setzt sich dann sehr schnell ab und geht, wenn man im ifang dreimal decantirt, nicht durchs Filter.

f) Gesammtkalium. Die Bestimmung wird in 10 ccm des Filtrats ch S. 807 ausgeführt.

g) Bikaliumcarbonat (kohlensaures Kalium) und Binatriumcar-nat (kohlensaures Natrium). Von dem gefundenen Kaliumgehalt wird e dem Kaliumchlorid und Kaliumsulfat entsprechende Menge abgezogen d der Rest als Kaliumcarbonat in Rechnung gebracht. Die Differenz ischen diesem und dem alkalimetrisch gefundenen wird auf eine uivalente Menge Natriumcarbonat umgerechnet und als solches bei r Analyse aufgeführt.

Beispiel nach Mohr[1]). Das in einzelnen Theilen etwas abweichende rfahren von Mohr liefert zugleich ein Beispiel und damit einen Anhalt für Zusammensetzung der Schlempekohle:

Es wurden 100 g einer Schlempekohle abgewogen, mit destillirtem Wasser ärmt, auf ein Filtrum gebracht, dessen Trichter auf einer Literflasche

[1]) Lehrbuch der Titrirmethoden, V. Aufl., 459 ff.

Grade			100 Gewichtstheile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
Baumé	Twaddell	Fleischer	K_2O	HKO	K_2O	HKO
34	61,6	30,8	26,7	31,8	349	416
35	64,0	32,0	27,5	32,7	363	432
36	66,4	33,2	28,3	33,7	377	449
37	69,0	34,5	29,3	34,9	394	469
38	71,4	35,7	30,2	35,9	410	487
39	74,0	37,0	31,0	36,9	425	506
40	76,6	38,3	31,8	37,8	440	522
41	79,4	39,7	32,7	38,9	457	543
42	82,0	41,0	33,5	39,9	472	563
43	84,8	42,4	34,4	40,9	490	582
44	87,6	43,8	35,4	42,1	509	605
45	90,6	45,3	36,5	43,4	530	631
46	93,6	46,8	37,5	44,6	549	655
47	96,6	48,3	38,5	45,8	571	679
48	99,6	49,8	39,6	47,1	593	706
49	102,8	51,4	40,6	48,3	615	731
50	106,0	53,0	41,5	49,4	635	756
51	109,2	54,6	42,5	50,6	655	779
52	112,6	56,3	43,6	51,9	681	811
53	116,0	58,0	44,7	53,2	706	840
54	119,4	59,7	45,8	54,5	731	870
55	123,0	61,5	47,0	55,9	759	902
56	126,8	63,4	48,3	57,5	789	940

:eugniss. Potasche. Die Potasche ist eine krümliche, bläulich- ɔn Kaliummanganat), grau (von Kohlentheilchen), oder (von d oder Kupferoxydul) röthlichweiss gefärbte blasige Salzmasse ɛ laugenartigem Geschmack und sehr zerfliesslich. Blumauer[1]) ɜidet nachstehende Handelssorten: a) Deutsche Potasche, ualität aus Stassfurter Kalisalzen. Ganz weisse, staubfreie, mit ɩgen Körnern vermischte, pulverige Masse, löslich in 4 Theilen ɩei geringem Rückstand, mit etwa 90 Proc. Kaliumcarbonat und ɜ 3 Proc. Natriumverbindungen. b) Deutsche Potasche, gereinigt, fast weisse, unregelmässige Brocken mit Pulver, ns 80 Proc. Kaliumcarbonat und höchstens 6 Proc. Natriumsalze.

lyt. Centralbl. 1869, S. 1036.

mit 70 bis 75 Proc. Kaliumcarbonat und Alkalihydrox[...]
18 Proc. Natriumhydroxyd. f) Russische Pota[...]
α) Kasansche echte Holzasche, in Brocken und Pulv[...]
Härte, weissgrau oder schmutzig bläulich von Kaliu[...]
von Eisenoxyd geröthet, mit 60 Proc. Kaliumcarbona[...]
blumenasche, aus Stengeln der wegen des Samenö[...]
bauten Sonnenblume und aus Steppenkräutern gewon[...]
Pulver, weisslichgrau von gleichmässiger Härte und Far[...]
mit etwa 50 Proc. Alkali und natriumreich.

Werthbestimmung. a) Feuchtigkeit. 1[...]
suchenden Potasche werden zur Ermittelung zunächst[...]
Metallpfännchen (auch Porcellan oder Platina) so lang[...]
aufgelegte Glasplatte nicht mehr beschlägt.

b) Unlösliches. Man löst 10 g in heissem Wass[...]
500 ccm-Kolben und bestimmt die unlöslichen Besta[...]
vorher tarirten Filter. In Theilen der Lösung bestim[...]

c) Alkalicarbonat. 50 ccm dieser Lösung werde[...]
säure gemessen und der gefundene Alkaligehalt auf K[...]
berechnet.

d) Chlor. 50 weitere Cubikcentimeter werden [...]
neutralisirt, worauf man das Chlor mit Zehntel-[...]
Kaliumchromat als Indicator) bestimmt.

e) Schwefelsäure. 100 weitere Cubikcentime[...]
[...] mit Salzsäure mit Baryumchlorid heiss gefäll[...]
[...]umsulfat auf Kaliumsulfat.

[...]alium. 50 weitere Cubikcentimeter der L[...]
[...]0 ccm-Kolben mit Salzsäure angesäuert, [...]
[...] Baryumchlorid unter Vermeidung eines Ueb[...]

Das in d) und e) ermittelte Kaliumchlorid und Sulfat werden auf Kaliumcarbonat umgerechnet und von dem in f) gefundenen abgezogen. Der Rest giebt den wirklichen Gehalt an Kaliumcarbonat. Zieht man den Rest von dem in c) durch Titriren gefundenen Kaliumcarbonat ab und rechnet den Rest auf Natriumcarbonat um, so erhält man den Gehalt an diesem Salze.

Beispiel. (Eine Potasche aus der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Deutz, nach dem Leblanc'schen Process dargestellt.) 10 g wurden bei 120° C. getrocknet. Gewichtsverlust 0,087 g = 0,87 Procent Feuchtigkeit. Nach dem Lösen in heissem Wasser wurden die unlöslichen Stoffe auf dem getrockneten Filter zu 0,023 g = 0,23 Proc. bestimmt. Die Lösung wurde auf 500 ccm gebracht. 1) 50 ccm davon (= 1 g Substanz) erforderten 13,9 ccm Normalsäure × 0,06911 = 0,9606 g = 96,06 Proc. Kaliumcarbonat. 2) 50 ccm mit 13,9 ccm Normalsalpetersäure und mit wenigen Tropfen Kaliumchromat versetzt, erforderten 3,2 Zehntel-Silberlösung. 3,2 × 0,007457 = 0,0238 g = 2,38 Proc. Kaliumchlorid. 3) 100 ccm (= 2 g Substanz) mit Salzsäure und Baryumchlorid gefällt gaben 0,019 g Baryumsulfat. 0,019 × 0,747 = 0,0142 g = 0,71 Proc. Kaliumsulfat. 4) 20 ccm der nach 4) oben behandelten Lösung, entsprechend 0,20 g Substanz, gaben 0,683 g Kaliumplatinchlorid. Diese mit 0,2832 multiplicirt gaben 0,19342 g = 96,71 Proc. Kaliumcarbonat.

2,38 g Kaliumchlorid = 2,38 × 0,9268 = 2,20 Kaliumcarbonat
0,71 g Kaliumsulfat = 0,71 × 0,7934 = 0,56 Kaliumcarbonat
Summe 2,76 Kaliumcarbonat.

Gesammtalkaligehalt aus der Platinbestimmung 4)
= 96,71 Kaliumcarbonat
ab für Kaliumchlorid und Kaliumsulfat = 2,76
wirklicher Gehalt an Kaliumcarbonat = 93,95
Gesammtalkaligehalt aus 1) . . . . . = 96,06
ab für wirklich vorhandenes Kaliumcarbonat = 93,95
Rest 2,11

und diese mit dem Factor 0,766 g auf Natriumcarbonat berechnet, giebt Natriumcarbonat 1,61.

Demnach enthielt die Potasche 93,95 Proc. Kaliumcarbonat, 1,61 Proc. Natriumcarbonat, 2,38 Proc. Kaliumchlorid, 0,70 Proc. Kaliumsulfat, 0,87 Proc. Feuchtigkeit, 0,23 Proc. Unlösliches, 0,26 Proc. Analysenverlust.

Die constanten Factoren zur Berechnung sind:

Baryumsulfat	× 0,7477 =	Kaliumsulfat
Kaliumplatinchlorid	× 0,2832 =	Kaliumcarbonat
Kaliumchlorid	× 0,9268 =	„
Kaliumsulfat	× 0,7669 =	„
Kaliumcarbonat	× 0,7669 =	Natriumcarbonat.

* Nach Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc. wird die Untersuchung der Potasche (abgesehen vom Kaligehalt) nach den für Handelssoda (s. S. 799) aufgestellten Methoden ausgeführt. Der Kaligehalt wird, wie für „Chlorkalium" angegeben ist, bestimmt und zwar nach der mit 2) (S. 807) bezeichneten Vorschrift, so dass auch alles Kaliumsulfat in Chlorkalium umgewandelt wird. Man muss natürlich bei der ersten Auflösung eine entsprechende grössere Menge Salzsäure zusetzen, um das Carbonat zu zersetzen.

äufig auch 3) die Menge der zum Aufschliessen erforderlichen Salzsäure, nd 4) den Gehalt an Kohlendioxyd.

Bezüglich des Wassergehaltes behauptet Fresenius und wird arin von Mohr unterstützt, dass die hygroskopische Feuchtigkeit bei 00° nur langsam und unvollständig, dagegen bei 120° vollständig ntweiche; in England trocknet man allgemein bei 100° — ein Nachheil für die Verkäufer, da Feuchtigkeitsverlust und Gehalt an MnO_2 icht im einfachen Verhältniss stehen; man soll nach Lunge das höchst fein eriebene Pulver in dünner Schicht sechs Stunden lang auf 100° erhalten.

Der sogenannte disponible Sauerstoff wird stets in Procenten InO_2 angegeben. Beim Handel gilt als Norm für den deutschen eringerwerthigen) Braunstein ein Superoxydgehalt von 60 Proc. im rockenen Zustande; für jedes Procent darüber und darunter bezahlt an eine gewisse Summe, unter 57 Proc. MnO_2 wird nicht angenommen. ür den spanischen und ähnliche Braunsteine gilt als Norm 70 Proc.; als nterste Grenze ein Gehalt von 65 Proc. Superoxyd. Der Preis des 0procentigen Braunsteins ist wegen des Minderverbrauches an Salzäure weit höher, als wenn man ihn nach 60procentigem berechnete.

Von den zahlreichen für Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs mpfohlenen Methoden befindet sich die von Gay-Lussac (MnO_2 $- 2 H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$) nur noch sehr selten im Gebrauch; ch diejenige von Fresenius und Will ($MnO_2 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4$ $= MnSO_4 + 2 H_2O + 2 CO_2$) ist neuerdings vielfach verlassen, und ar weil die Bunsen'sche Jodmethode, namentlich aber die von evol und Poggiale vorgeschlagene Eisenoxydulsulfatmethode . 821) für den Betrieb bequemer sind. Lunge giebt der letzteren (sie in England am gebräuchlichsten) der Jodmethode gegenüber den rzug, da auch die heissen Salzsäuredämpfe eine Abscheidung von d durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff auf die gebildete dwasserstoffsäure herbeiführen [1]).

Neuerdings hat Lunge [2]) empfohlen, das Mangandioxyd mit Wasserffsuperoxyd zu versetzen und den entbundenen Sauerstoff im Nitroter zu messen ($MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$). Dies Verfahren bt mit der Eisenoxydulsulfatmethode vollständig übereinstimmende ultate und ist deshalb neben dieser S. 822 näher beschrieben und Nitrometer in der hier zu verwendenden Gestalt abgebildet [3]).

Ferner hat noch P. Charpentier [4]) zwei neue Methoden beschrieben, che auf maassanalytischer Bestimmung des aus Salzsäure entwickelten

---

1) Der Herausgeber hat diese Erscheinung trotz zahlreicher Bestimmungen h der Bunsen'schen Methode niemals beobachtet.

2) Siehe Chem. Ind. 1885, S. 161 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 2 ff.

3) Siehe auch die ganz analog verlaufende Titerstellung des Chamäleon er Abschnitt Schwefelsäure.

4) Compt. rend. 101, 316 bis 318 und Chem. Ind. 1886, S. 59.

Betrieb [1]. 1) *Deacon's Chlorprocess.* Zur Untersuchung **[...]men** die aus dem Chlorentwickelungsapparate austretenden Gase und **[...]r auf** wirksames Chlor, gesammtes Chlor und Kohlensäure [2]. **[...] von** Cl. Winkler in seinen „Industriegasen 2, 318" nach Mittheilungen **[...]** Hasenclever auf der chemischen Fabrik Rhenania übliche Ver**[...]en**, welches zum Theil auch im Taschenbuch für Sodafabrikation etc. **[...]nahme** gefunden hat, ist S. 825 ff. ausführlich wiedergegeben.

2) *Braunsteinregeneration nach Weldon.* Man bestimmt **[...]mässig** den Gehalt des fertigen Schlammes an wirksamem Sauer**[...]ff**, bezw. an MnO_2, an basischen Bestandtheilen (sog. Basis), **[...]ig** auch den Gesammtmangan- und den Kohlendioxydgehalt. In neuerer Zeit wird auch die Menge des in der Charge enthaltenen **[...]lciumchlorids** ermittelt, da zur Vermeidung der sog. dicken Chargen **Gegenwart** eines gewissen Ueberschusses von Calciumchlorid erforder**[...] ist.** Zur Controle des Betriebs werden im Verlaufe der Regeneration **[...]ig** dieselben Untersuchungen wie mit dem fertigen Erzeugniss vor**[...]nommen.** Die S. 826 ff. mitgetheilten analytischen Methoden wurden **Lunge's** Handbuch 2, 826 ff. veröffentlicht; dieselben sind zum Theil **[...]ificationen** von Weldon's eigenen Vorschriften und von Lunge **[...]t im** Betriebe des Processes angewendet. In der Wiedergabe im **[...]chenbuche** für Sodafabrikation etc. (S. 127) haben dieselben einige **[...]ne** Aenderungen erfahren, die auch hier berücksichtigt sind [3].

Erzeugniss. *Chlorkalk.* Der Chlorkalk enthält in der Regel **[...]h** Calciumhydroxyd, -Carbonat und etwaige Verunreinigungen aus **[...] zur** Fabrikation verwendeten Kalk. — Von den zahlreichen zur **[...]altsbestimmung** in Vorschlag gebrachten Methoden, von denen **[...] von** Fresenius (Quant. Analyse 6. Aufl., II, S. 318 ff.) abgehandelt **[...]t,** finden eigentlich nur zwei (auf derselben Reaction beruhende) all**[...]eine** Anwendung, nämlich in Frankreich die älteste brauchbare von **[...]-Lussac**, in den übrigen Ländern die von Penot. Es sind daher **[...] nur** diese beiden und zwar so, wie sie nach Lunge in der Technik **[...]geführt** zu werden pflegen, unten beschrieben [4].

Die Gay-Lussac'sche Methode, welche sich darauf gründet, dass **[...]s** Chlor Arsenigsäure zu Arsensäure oxydirt: $H_3AsO_3 + 2Cl$ **[...]** $H_2O = H_3AsO_4 + 2HCl$, liefert ganz verschiedene Resultate, je nach **[...] Grade** der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; **[...]hlor** und Arsenigsäure in verdünnten Lösungen neben einander be**[...]en** können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe (die man als

---

[1] Das aus Braunstein und Salzsäure oder nach dem Weldon'schen Ver**[...]n** entwickelte Chlorgas bedarf keiner Gehaltsprüfung, da es in diesen **[...]n** nahezu rein ist. — [2] Siehe Lunge's Handbuch 2, 861. — [3] Siehe auch **Verfahren** von Pattinson (Journ. of the Chem. Soc. June 1879) und **[...]ler** (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 6). — [4] Im Taschenbuch für Soda**[...]kation** etc. hat nur die letztere Aufnahme gefunden.

Indicator benutzt) kein Zeichen, dass die Arsenigsäure umgewand
und da ferner die Indigfarbe an der Einfallsstelle der Chlorlösung
theilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer u
Ende der Operation sehr undeutlich (Mohr). Allen diesen Uebels
hat die Penot'sche Methode abgeholfen. Bei der Gay-Lussac
Methode findet man (s. u.), wie viel Liter Chlorgas 1 kg des
suchten Chlorkalks liefert; die Zahl wird mit dem Coefficient
Lussac-Grad" versehen.

Das Penot'sche Verfahren drückt (wie alle übrigen) das Erg
in Gewichtsprocenten Chlor aus. Die folgende Tabelle von Patt
(Chem. News **19**, 111) giebt das Verhältniss zwischen den Gay-Lu
schen und den Penot'schen Procentgraden an, unter Annahm
Moleculargewichtes 35,46 für Chlor, des Gewichtes von 1 Liter W
stoff = 0,08961 g bei 0° und 760 mm Druck, und dem entspr
1 Liter Chlorgas = 3,17763 g.

Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)	Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)	Französische Grade (Gay-Lussac)	Pr[illegible] Cl[illegible] (Pe[illegible]
63	20,02	85	27,01	107	34[illegible]
64	20,34	86	27,33	108	34[illegible]
65	20,65	87	27,65	109	34[illegible]
66	20,97	88	27,96	110	34[illegible]
67	21,29	89	28,28	111	3[illegible]
68	21,61	90	28,60	112	[illegible]
69	21,93	91	28,92	113	3[illegible]
70	22,24	92	29,23	114	3[illegible]
71	22,56	93	29,55	115	36[illegible]
72	22,88	94	29,87	116	36[illegible]
73	23,20	95	30,19	117	37[illegible]
74	23,51	96	30,51	118	37[illegible]
75	23,83	97	30,82	119	37[illegible]
76	24,15	98	31,14	120	38[illegible]
77	24,47	99	31,46	121	38[illegible]
78	24,79	100	31,78	122	38,[illegible]
79	25,10	101	32,09	123	39,[illegible]
80	25,42	102	32,41	124	39,[illegible]
81	25,74	103	32,73	125	39,[illegible]
[illegible]	26,06	104	33,05	126	40[illegible]
[illegible]	[illegible]27	105	33,36	127	40[illegible]
		106	33,68	128	40[illegible]

Als dritte Methode möchte sich wohl sehr bald Lunge's Verfahren Bestimmung des Chlorkalks durch Zersetzung desselben Wasserstoffsuperoxyd und Messen des entbundenen erstoffs im Nitrometer Eingang verschaffen, welche nach einer atmittheilung des Herrn Prof. Lunge ebenso glatt verläuft, wie die lyse des Braunsteins und des Chamäleons. Da für diese Stoffe das fahren ausführlich beschrieben ist, so sei hier darauf verwiesen folg. Seite und S. 718, Anm. 2).

Bei sämmtlichen Chlorkalkanalysen darf nicht die klare Chlorkalkung untersucht werden, sondern man muss eine Probe der umgettelten mit schwebenden Theilchen versehenen Flüssigkeit zur Unterung verwenden.

Da jedoch beim Verbrauch in fast allen Fällen nur die klare ung benutzt wird, so darf man auf diese den bei der Chlorkalkprobe undenen Werth nicht übertragen.

Rohstoff. Braunstein. *Feuchtigkeitsbestimmung* nach hr. Man erhitzt den Braunstein in einer dicken metallenen Schale einer kleinen Spirituslampe und rührt mit dem Thermometer selbst lange um, bis dasselbe auf 110° gestiegen ist; dann wird die Lampe fernt, das Rühren aber fortgesetzt, bis das Thermometer auf 120° tiegen ist, worauf man die Schale im Exsiccator erkalten lässt.

Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs (Manganxyd).

a) Die Eisenoxydulsulfatmethode. * Nach Lunge (Taschenbuch Sodafabrikation) bringt man 1,0875 g des aufs Feinste gepulverten längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins in einen mit Kautschuktil versehenen Auflösungskolben und setzt 75 ccm einer Lösung von g reinem Eisenvitriol und 100 ccm concentrirter reiner Schwefelre in 1 Liter Wasser, deren Gehalt mit einer halbnormalen Chamäleonng (1 ccm entspricht 0,004 g Sauerstoff oder 0,02175 g Mangandioxyd) demselben Tage genau festgestellt ist, hinzu. Nach sorgfältigem Veruss des Kolbens erhitzt man so lange, bis der Braunstein sich bis auf n nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Nach völligem alten, während dessen man sich überzeugen muss, ob das Ventil gut hlossen hat (zu erkennen am Zusammenklappen des Kautschukröhrs), verdünnt man mit ca. 200 ccm Wasser und titrirt mit Chamäleonng bis schwach rosa. Die gebrauchte Menge wird von der, welche cm Eisenvitriollösung entsprechen, abgezogen; von dem Reste entcht jeder Cubikcentimeter 0,02175 oder 2 Proc. MnO_2. An Stelle gewöhnlich verwendeten Auflösungskolbens mit Kautschukventil bet man vortheilhaft auch die bekannte Methode, den Hals des Kolbens einem Korke zu verschliessen, durch welchen eine zweimal gebogene röhre geht, deren einer Schenkel kurz unter dem Stopfen des Kolbens

ürde etwas Druck entstehen, was man aber dadurch vermeidet, dass an vorher den Hahn *b* mit der Oeffnung nach *a* hindreht. Jedenfalls uss auch nachher das Quecksilber bei 0° stehen. Durch Neigen von *e* is zum Ausfliessen der Flüssigkeit aus *f* und Schütteln entbindet man as Gas, wartet ca. 10 Minuten bis zur Temperaturausgleichung, stellt as Quecksilber in *c* und *d* ins Niveau und liest das Volumen des freiewordenen Gases ab.

Bei der Untersuchung des Braunsteins hat man nun so zu verfahren, ass man, um etwa vorhandene Carbonate zu zersetzen, die aufs Feinste epulverte Probe im äusseren Raume des Zersetzungsfläschchens mit anz verdünnter Schwefelsäure schüttelt, dann erst eine überschüssige lenge von Wasserstoffsuperoxyd in das innere Röhrchen giesst, das läschchen an das Nitrometer ansteckt, durch Neigen die Substanzen ermischt und so lange schüttelt, bis die Farbe des Rückstandes zeigt, ass die Zersetzung beendigt ist. Ganz ebenso kann man natürlich den egenerirten Braunstein des Weldon-Verfahrens analysiren.

Zur Reduction des gefundenen Gasvolumens auf Temperatur von 0° nd einen Barometerstand von 760 mm dient das Reductionsinstrument . „Nitrose", S. 716). Jeder Centimeter des gefundenen Sauerstoffs entricht nach der oben angegebenen Zersetzungsformel 0,0038968 g MnO_2.

Bestimmung der zur Zersetzung nöthigen Salzsäureenge. * a) Nach Lunge's Taschenbuch löst man in einem Kolben it Rückflusskühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabriksalzsäure, ren Gehalt durch Titriren ermittelt worden ist. Die erkaltete Lösung ird mit Normalnatronlösung versetzt, bis rothbraune Flocken von Eisendroxyd entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. ie hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen s Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte enge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgegen.

b) Stahlschmidt empfiehlt [1]) folgendermaassen zu verfahren: Man ge zu 4,36 g fein geriebenem, in einem Glaskölbchen befindlichem Braunein 40 g Salzsäure von 1,09 spec. Gew. (18,2 Proc. Chlorwasserstoffhalt), verschliesse den Kolben mit einem Kork, durch dessen einfache urchbohrung eine lange gerade Glasröhre gesteckt ist, und erwärme, s Lösung des Mangandioxyds erfolgt ist. (Ein nach längerem Erwären unlöslich am Boden zurückbleibendes Pulver, aus Schwerspath oder nst unlöslicher Gangart bestehend, kann hierbei durch Abgiessen der rüber stehenden klaren Flüssigkeit seinem Gewichte nach bestimmt rden.) Man werfe nun in die verdünnte Lösung zwei bis drei Stücken Marmor, die vorher abgewogen worden sind. Das Calciumcarbonat st sich in dem Maasse, als freie Säure vorhanden ist, auf. Hat nach linder Erwärmung (bei dem wieder aufgesetzten Kork und Glasrohr)

---

[1]) Bolley's Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen 5. Aufl., S. 248.

m 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen, id verwendet je 100 ccm der Flüssigkeit einestheils zur Bestimmung s wirksamen Chlors, anderentheils zu derjenigen des Gesammtchlors.

a) Das wirksame Chlor ermittelt man durch Titriren mit Natriumsenit (arsenigsaurem Natrium); man giebt der Maassflüssigkeit einen irkungswerth von 0,0025 g Cl pro Cubikcentimeter. 3,486 g As_2O_3 uf 1 Liter.

b) Das gesammte Chlor (Chlor + Chlorwasserstoff) bestimmt man urch Titriren mit einer Auflösung von 11,972 g Silbernitrat in 1 Liter Vasser, von welcher 1 ccm ebenfalls 0,0025 g Cl entspricht. Wenn, wie s scheint, diese Titrirung direct erfolgt, so stehen durch die Bildung on Chlorsäure Fehler zu befürchten; es ist daher nöthig, dass die in er Flüssigkeit enthaltene Unterchlorigsäure vorher reducirt werde; eshalb dürfte es sich empfehlen, die Bestimmung des wirksamen Chlors uerst vorzunehmen, dieselbe Flüssigkeitsprobe hierauf anzusäuern und ie, unbekümmert um ihren Arsensäuregehalt, mit Silberlösung zu titriren.

100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 Liter Gas. Es sind dann, wenn eispielsweise gebraucht wurden: 50 ccm arsenigsaures Natrium = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor in 1 Liter des Gases enthalten; venn ferner gebraucht wurden 100 ccm Silbernitrat = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesammtchlor in 1 Liter des Gases enthalten und der rad der Zersetzung des Salzsäuregases ergiebt sich (nach der Proportion),250 : 0,125 = 100 : x) zu 50 Proc.

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maass der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältniss zwischen Chlor und Chlorwasserstoff. Will man nun ferner wissen, mit wieviel Volumprocenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon'schen Zersetzer verlässt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Cubikcentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,00318 g; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 39,3 ccm Cl ro Liter nicht absorbirten Gases. Ferner berechnet man den Säuregehalt des Gases, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandtheile, auerstoff und Stickstoff, den nicht absorbirbaren, direct gemessenen asrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesammtchlors orhanden $= \frac{0,250}{2} =$ 0,125 g Cl = 0,1285 g HCl. 1 ccm HCl wiegt ,00163 g, folglich entsprechen 0,1285 g = 78,8 ccm HCl pro Liter nicht bsorbirten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer erliess, zusammen aus: 1000,0 ccm Sauerstoff und Stickstoff, 78,8 ccm hlorwasserstoff, 39,3 ccm Chlor oder, in Volumprocenten ausgedrückt, 9,44 Volumproc. Sauerstoff und Stickstoff, 7,04 Volumproc. Chlorwasserstoff, 3,52 Volumproc. Chlor.

c) Die Bestimmung des Gesammtchlors kann auch dazu dienen, den hlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach

Volumprocenten zu ermitteln. Die gefundenen 0,250 g Gesammtchlor entsprechen 0,257 g oder 157,6 ccm HCl. Folglich bestand das in den Zersetzer einströmende Gas aus: 1000,0 ccm Luft, 157,6 ccm Chlorwasserstoff, was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Volumproc. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen allzugrossen Einfluss auf das Resultat. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Cubikcentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichts des Wasserstoffs setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von 1 ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispiels diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergiebt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer: $\frac{0{,}125\ \text{g wirksames Cl}}{0{,}0032}$ $= 39{,}06$ ccm $= 3{,}49$ Volumproc. Cl (statt 3,52); $\frac{0{,}125\ \text{g unwirksames Cl}}{0{,}0016}$ $= 78{,}12$ ccm $= 6{,}99$ Volumproc. HCl (statt 7,04).

Beim Eintritt in den Zersetzer: $\frac{0{,}250\ \text{g Gesammt-Cl}}{0{,}0016}$ $= 156{,}25$ ccm $= 13{,}51$ Volumproc. HCl (statt 13,61).

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Correctionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler fast immer derselbe bleibt und man auch ohne dieselben genügend vergleichbare Resultate erhält.

d) Kohlendioxydgehalt des Gases[1]). Diesen bestimmt man derart, dass man ein gemessenes Gasvolum (20 Liter) durch ammoniakalische Baryumchloridlösung leitet, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passirt hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt; man filtrirt das Baryumcarbonat rasch ab und wäscht es mit ausgekochtem Wasser aus, worauf man es entweder direct glüht und wägt, oder in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in Baryumsulfat überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlags berechnet man das Kohlendioxyd in Grammen (1 g $BaSO_4$ $= 0{,}1888$ g CO_2).

Braunsteinregeneration nach Weldon. *Der Schlamm-* ersuchungsverfahren nach Lunge[2]).

Reagentien. 1) Eine starke, filtrirte Chlorkalklösung (nicht titrirt); eine Lösung von ungefähr 100 g krystallisirtem Eisenvitriol per Liter, mit 100 ccm conc. reiner Schwefelsäure versetzt; 3) eine Chamäleon-

[1]) Winkler, Industriegase 2, 368.

[2]) Lunge's Handbuch f. Sodaindustrie 2, 826 ff. und Taschenbuch f. Soda... S. 127.

sung, am bequemsten halbnormal, also 1 ccm entsprechend 0,004 g ıuerstoff oder 0,02175 g Mangandioxyd; sie wird mit feinem Eisendraht ngestellt; 4) eine Lösung von Normaloxalsäure (63 g im Liter); 5) eine ösung von Normalätznatron (31 g Natriumhydroxyd im Liter).

Mangandioxydgehalt. Man pipettirt 25 ccm der Eisenlösung ı ein Becherglas, verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 bis 200 ccm nd stellt den Titer mit Chamäleon fest; einmal genügt für den ganzen ag. Als Endpunkt wird derjenige genommen, bei dem die Flüssigkeit uf Zusatz von Chamäleon sich nicht mehr augenblicklich entfärbt, son-ern rosa wird, diese Farbe vergeht nach etwa $^1/_2$ Minute wieder. Eine weite Portion von 25 ccm der Eisenlösung wird mit 10 ccm des Mangan-:hlammes versetzt. Man entnimmt denselben der gut umgeschüttelten robeflasche mit einer Pipette, spritzt dieselbe aussen ab, lässt ihren ıhalt in die Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen-leibenden Schlamm mit der Spritzflasche nach. Der Schlamm löst sich ı wenigen Secunden beim Umschwenken des Becherglases, worauf man it 100 ccm Wasser verdünnt und sofort mit der Chamäleonlösung titrirt. ie Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter, die letzteren abgezogen on der für das Eisen allein gebrauchten, entspricht dem Mangandioxyd ıd ergiebt dessen Menge im Liter durch Multiplication mit 2,175. In ngland ist es gebräuchlich, das Mangandioxyd in Pfunden (à 453,5 g) :r Cubikfuss (à 28,315 Liter) anzugeben. Man benutzt dazu gewöhnlich ne Pipette, welche $^1/_2$ oder 1 Cubikzoll fasst, und kann dann folgende ormel anwenden (für 1 Cubikzoll): $MnO_2 = \frac{0,02175 \times 1728}{453,5} x$ = 0,0830 x, wo x die Anzahl Cubikcentimeter der halbnormalen ıamäleonlösung bedeutet, welche man durch Subtraction der zum ücktitriren gebrauchten von dem Titer der Eisenlösung gefunden hat. der man kann auch die wie oben gefundene Zahl Gramme per Liter it 0,0624 multipliciren, um auf englische Pfund per Cubikfuss zu kommen.

Gehalt an Basis. Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hohem Gehalt ı Basis ist dies zu wenig) Normaloxalsäure mit Wasser auf etwa 100 ccm, wärmt auf 60 bis 80°, setzt 10 ccm „Schlamm“ unter den oben ange-hrten Vorsichtsmaassregeln des Auswaschens der Pipette u. s. w. zu ıd schüttelt unter fortgesetztem Erwärmen, bis der Niederschlag rein eiss geworden ist, was meist in weniger als einer Minute geschieht. lsdann titrirt man mit Normalnatronlauge zurück, um die Anzahl der :rbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäure zu erfahren; da die genaue :mittelung des Neutralisationspunktes einige Schwierigkeiten hat, weil e Endreaction mit Lackmustinctur, selbst bei bedeutendem Zusatze :rselben, in diesem Falle nicht sehr scharf ist, so verdünnt man das ınze auf 202 ccm (wovon 2 ccm dem Volumen des Niederschlages ent-rechen), giesst durch ein trockenes Filter und titrirt von dem Filtrat 0 ccm mit Natronlauge zurück; die Endreaction mit Lackmus oder rallin ist nun viel schärfer. Die Oxalsäure wirkt dabei folgender-

inem kühlen, dunklen Orte aufbewahrt und möglichst bald analysirt verden.

Gehaltsbestimmung. a) Gay-Lussac'sche Methode. Bei dieser werden 198 Gewichtstheile Arsentrioxyd (Arsenigsäure, As_2O_3) urch 142 Gewichtstheile Chlor (4 Cl) in Arsenpentoxyd (Arsensäure, $As_2O_5 + 4H_2O$) verwandelt; oder 1 Liter Chlor gemessen, bei 0° und 60 mm Druck (= 3,17344 g) oxydirt 4,425 g As_2O_3. Diese Menge von Arsentrioxyd wird auch von einem Volumen einer chlorhaltigen Flüssigeit oxydirt werden, welches genau 1 Liter Chlorgas enthält. Man bereitet aher eine Normallösung aus 4,425 g reinem Arsentrioxyd, welches man nit Salzsäure und ungefähr 900 ccm Wasser in der Wärme bis zur vollständigen Auflösung digerirt und dann nach dem Erkalten auf genau Liter verdünnt. Von dem zu untersuchenden Chlorkalk werden 10 g bgewogen, mit wenig Wasser in einem Porcellanmörser zu einem zarten chlamm verrieben, welchen man aus dem Mörser allmälig in eine Literlasche spült und bis zur Marke verdünnt. Man nimmt 10 ccm der Arsenigsäurelösung mit einer Pipette heraus, färbt sie mit einigen Tropfen ndigsolution (Indigschwefelsäure) blau und setzt von der Chlorkalkmilch us einer Bürette so lange zu, bis die blaue Färbung eben verschwunden st. So lange noch Arsenigsäure vorhanden ist, nimmt diese das Chlor orweg in Beschlag, so dass die Indigsolution erst gebleicht wird, sobald ie letzte Spur Arsenigsäure oxydirt ist. Das gebrauchte Volum von hlorkalklösung entspricht den 10 ccm Chlor, welche zur Oxydation der ngewandten Arsenigsäurelösung erforderlich waren. Wenn man mit en verbrauchten Cubikcentimetern der Chlorkalklösung in 1000 dividirt, o erhält man die Anzahl von Litern Chlorgas, welche 1 kg des Chlorалks liefern würde.

b) Penot's Methode. Bei dieser titrirt man mit einer alkalischen rsenitlösung (während Gay-Lussac's Verfahren in saurer Lösung orgenommen wird) und vermeidet dadurch jedes Entweichen von Chlor, usserdem besitzt der angewendete Indicator, Jodkaliumstärkepapier, einen der der Indiglösung anhaftenden Uebelstände.

Man bereitet sich eine Maassflüssigkeit durch Auflösen von $^1/_{40}$ Mol. = 4,95 g Arsentrioxyd in dem vierfachen Gewichte Mononatriumcarbonat $NaHCO_3$) und etwa 200 g Wasser. Weder die Arsenigsäure, noch das arbonat dürfen oxydirbare Schwefelverbindungen enthalten, wenn die aassflüssigkeit sich halten soll; das Arsentrioxyd (welches übrigens eist im Handel ganz rein vorkommt, wenigstens dasjenige in porcellantigen Stücken) wird durch Sublimiren einer Probe zwischen zwei Uhräsern geprüft, wobei das rothe oder gelbe Arsensulfid zuerst sublimirt ad sich leicht bemerkbar macht; auch soll eine kleine Probe, auf Platinech erhitzt, sich vollkommen verflüchtigen. Die Lösung hält sich selbst unvollständig gefüllten Flaschen Jahre lang ohne alle Veränderung. — an bereitet sich ferner Jodkaliumstärkepapier, indem man etwas ärke mit dem hundertfachen Gewicht Wasser einige Zeit kocht, filtrirt,

wenig Kaliumjodid hinzusetzt und schwedisches oder anderes dichtes Filtrirpapier damit tränkt. Besser bereitet man dieses Papier jedesmal frisch, indem man eine durch Kochsalz, Chlorzink und dergleichen haltbar gemachte Stärkelösung verwendet, von der man wenige Cubikcentimeter mit einem Körnchen Jodkalium versetzt und auf einem Porcellanteller ausgebreitetes Filtrirpapier damit tränkt. Die Reaction auf genässtem Papier ist weit empfindlicher als auf trockenem. Man kann ein solches Papier immer wieder von Neuem verwenden, wenn man es auf einer Unterlage an einem staubfreien Orte aufbewahrt; die beim Gebrauche darauf erzeugten Jodflecke verschwinden nach einigen Stunden, und das Papier ist nach Anfeuchten mit der Spritzflasche wieder brauchbar.

Zur Ausführung der Operation bereitet man sich eine Chlorkalklösung wie beim Gay-Lussac'schen Verfahren; lauwarmes Wasser ist nur mit Vorsicht zu nehmen, da warme Lösungen von Chlorkalk schnell verderben. Mohr empfiehlt zu dem Zwecke der Vertheilung des Chlorkalks eine Schüttelflasche mit böhmischen Granaten, bei denen aber das völlig reine Abspülen nicht so leicht zu erreichen ist, als im Porcellanmörser. Als Grundgemisch nimmt Lunge[1]) 7,100 g Chlorkalk, welche im Porcellanmörser abgerieben und auf ein Liter gebracht werden. Für jede Operation werden 50 ccm = 0,355 g mit der Pipette herausgenommen, welche, wenn sie 100 Proc. Chlor enthielten, von der $^1/_{40}$ Molecül enthaltenden Arsenlösung 100 ccm gebrauchen würden; die wirklich gebrauchten Cubikcentimeter der Arsenlösung zeigen daher ohne alle Rechnung an, wie viel Procent wirksames (bleichendes) Chlor in dem Chlorkalk vorhanden war. Man pipettirt also 50 ccm der Chlorkalklösung nach gutem Umschütteln des Kolbens in ein Becherglas und lässt von der Arsenlösung aus einer Quetschhahnbürette unter Umschwenken so viel hinzulaufen, bis auf dem Reagenspapier kein Flecken mehr entsteht oder dasselbe kaum merklich gebläut wird. Nach einiger Uebung braucht man in der Regel nur vier- bis fünfmal zu probiren, um bis auf den Tropfen ($^1/_{10}$ oder selbst $^1/_{20}$ Proc. genau) zu titriren.

Mohr hat die Penot'sche Methode, welche meist nach der ursprünglichen Vorschrift ausgeführt wird, dahin modificirt, dass er sofort einen Ueberschuss von Arsenlösung und dann etwas Stärkelösung zusetzt und darauf mit einer der Arsenlösung äquivalenten Jodlösung (enthaltend 12,7 g Jod und etwa 25 g Jodkalium im Liter) zurücktitrirt. Man spart auf diese Weise zwar das „Tüpfeln", braucht aber zwei Maassflüssigkeiten statt einer.

[1]) Vergl. Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc. S. 130.

XII.

Handelsdünger.

---

1) Allgemeines.

Uebersicht. Der durch chemische Analyse festzustellende Ge-auchswerth der verschiedenen Handelsdünger richtet sich nach dem ehalt derselben an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali unter erücksichtigung der Verbindungsformen genannter Pflanzennähr-offe; es beschränkt sich demgemäss die Untersuchung der Dünge-brikate wesentlich auf eine quantitative Feststellung des Gehaltes an nen drei Werthbestandtheilen und eine Ermittelung ihrer Verbindungs-rmen bezw. ihrer Löslichkeitsgrade. Die Bestimmung des Feuchtigkeits-haltes der Handelsdünger oder ihres Gehaltes an Sand, Asche etc. hat nen nur untergeordneten Werth und wird seltener ausgeführt. Auch i der Untersuchung der in der Düngerindustrie zur Verwendung mmenden Rohmaterialien bildet die Bestimmung des Gehaltes an hosphorsäure, Stickstoff und Kaliumoxyd die Hauptsache; nur in seltenen llen ist die gleichzeitige Feststellung einiger für den Gebrauchswerth s Rohmaterials in Betracht kommender Nebenbestandtheile, wie ispielsweise der Gehalt der verschiedenen Phosphate an Eisenoxyd, honerde und Carbonaten von Bedeutung.

Bezüglich des Ausdrucks der analytischen Ergebnisse ist es — in utschland wenigstens — Gebrauch im Düngerhandel, den Phosphor-uregehalt der Düngemittel als Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5), oder in n Rohphosphaten als Tricalciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$), den Stickstoffgehalt s elementaren Stickstoff (N) und den Kaliumgehalt als Kaliumoxyd $_2$O) berechnet, anzugeben und solchen Gehalt nicht auf getrocknete, ndern — falls es nicht ausdrücklich anders angegeben — auf die ndelswaare von gegebenem Wassergehalt zu beziehen.

Herstellung einer Mittelprobe zum Zwecke der Unter-chung. Liegt ein grobstückiges (Phosphorit, Knochen, Leder etc.)

ıksalz, Superphosphaten der Fall ist, so trennt man die gröberen ›n den feineren durch Anwendung eines Blechsiebes mit Löchern bis 2 mm Durchmesser, zerreibt den Siebrückstand in einer le bis zur Feinheit des Siebproductes und mischt ihn alsdann erem auf das Sorgfältigste. Mitunter kommen Superphosphate :he beim Reiben schmierig werden. Man thut am besten, in Fällen durch gelindes Drücken nur die Klümpchen zu zertheilen ·r eine etwas grössere Menge der Substanz für die Analyse zu :n, anstatt die Probe durch starkes Drücken und Reiben in g zu verwandeln. Besteht die Düngerprobe aus einem gröberen nehl oder einem anderen harten grobkörnigen Material, so an die Substanz auf einer kleinen Handmühle zu Pulver und ieses sorgfältig, wobei es in manchen Fällen nothwendig ist, ineren Theil desselben in einer Reibschale noch weiter zu zer- um eine für die Analyse geeignete Substanz zu erhalten.

rstellung der gebräuchlichsten Lösungen und Titer- ceiten. 1. *Molybdänlösung.* 110 g Molybdänsäure werden Literflasche gebracht, mit circa 150 ccm Wasser übergossen irca 350 ccm 8 procentigem Ammoniak gelöst. Die Lösung wird :er mit Wasser verdünnt und in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 v. gegossen.

lmmonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat werden in Wasser Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt.

Magnesiamixtur. 110 g krystallisirtes reines Magnesium- nd 140 g Ammonchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssig- 8 Proc. NH_3) und 1300 ccm Wasser übergossen; nach mehrtägigem ird die Lösung filtrirt.

Natriumacetat-Lösung. 100 g krystallisirtes Natriumacetat unter Zufügen von 40 ccm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäure 15 specif. Gew.) in Wasser, verdünnt die Lösung auf 1 Liter rt.

Titrirte Calciumphosphatlösung zur Titerstellung der ng. Ungefähr 5,5 g reines Tricalciumphosphat werden in einen en gebracht und in eben ausreichender Menge Salpetersäure Diese Lösung wird mit destillirtem Wasser auf 1 Liter verdünnt, nd dreimal in je 50 ccm des Filtrats der Gehalt an Phosphor- ch der Molybdänmethode (S. 836) bestimmt. 70 ccm Molybdän- ind zum Ausfällen erforderlich. Das Mittel der erhaltenen Resul- en grösste Differenz 1 mg Phosphorsäure noch nicht erreichen rd als der Titer der Lösung notirt.

Titrirte Uranlösung. 100 g fein zerriebenes Uranacetat unter Zusatz von 15 ccm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäure

zu und titrirt mit einer kohlensäurefreien Natronlauge, welche im ɜr ungefähr 20 g Natriumhydroxyd enthält; die verbrauchten Cubiktimeter dieser Natronlauge werden notirt. Man pipettirt jetzt 50 ccm irte Natriumcarbonatlösung (10) in ein Kochfläschchen, färbt mit allin und setzt eine abgemessene überschüssige Menge (etwa 30 ccm) zu bestimmenden Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und titrirt der vorhin angewendeten Natronlauge bis zur Rothfärbung. Nach- ɪ durch mehrmalige Wiederholung des Versuchs das Resultat sichertellt ist, geschieht die Berechnung des Schwefelsäuretiters nach folgenɒ Beispiel: Angenommen, man habe 21,4 ccm Natronlauge zur Sättigung ı 20 ccm Schwefelsäure verbraucht, es seien ferner den 50 ccm der irten Lösung von Natriumcarbonat 30 ccm Schwefelsäure zugesetzt l zum Rücktitriren der überschüssigen Säure 9 ccm Natronlauge veruncht worden, so entsprechen diese 9 ccm Natronlauge (21,4 : 20 9 : x; $x = 8{,}41$) 8,41 ccm Schwefelsäure, welche von den 30 ccm ıre in Abzug zu bringen sind. 50 ccm der Natriumcarbonatlösung l mithin durch (30 minus $8{,}41 = 21{,}59$) 21,59 ccm Schwefelsäure ättigt worden. Angenommen, in 50 ccm der Natriumcarbonatlösung ›n 0,650 $CO(ONa)_2$ enthalten, so berechnen sich daraus (106 : 80 0,65 : x; $x = 0{,}4906$) 0,4906 g SO_3, welche in 21,59 ccm Schwefelre enthalten sind. Um nun die Schwefelsäure auf Halbnormalsäure lche in 20 ccm = 0,400 g SO_3 enthält) zu bringen, sind je 21,59 ccm selben auf (0,40 : 20 = 0,4906 : x; $x = 24{,}53$) 24,53 ccm mit sser zu verdünnen, oder man hat auf je 1 Liter Säure 136,2 ccm sser hinzuzufügen.

Mit der nach dieser Rechnung verdünnten Säure wird eine nochige Titration vorgenommen und eventuell durch Wasser- oder Säureatz der Titer so gestellt, dass 20 ccm der Säure genau 0,400 g SO_3 halten.

12. *Titrirte Natronlauge* (Viertelnormal-Natron). Etwa g reines kohlensäurefreies Natriumhydroxyd werden in 10 Liter tillirtem Wasser gelöst. Der Lösung wird so viel zerriebener Aetzyt zugefügt, als zur Fällung der vorhandenen Kohlensäure erforderist, und darauf filtrirt. Zur Titerstellung dieser Lösung bringt man ccm Halbnormal-Schwefelsäure in eine Porcellanschale, fügt einige pfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit der Natronlösung bis zu retender Rothfärbung. Die Natronlösung verdünnt man alsdann so it destillirtem Wasser, dass 40 ccm derselben genau 20 ccm der malsäure entsprechen. Durch mehrmalige Wiederholung der ist die Natronlösung auf die Richtigkeit ihres Titers zu prüfen durch Wasser- oder Natronzusatz zu corrigiren. Die Natronhlensäure geschützt aufzubewahren.

ɩ-*Natronlauge.* 80 g Natriumhydroxyd werden in Die Lösung wird durch Einsetzen in kaltes Wasser

53*

Versetzt man die Phosphatlösung mit so viel Ammonnitrat, dass die hosphatlösung und Molybdänlösung bestehende Mischung circa 15 g onnitrat in 100 ccm enthält, so sind nur 25 Theile Molybdänsäure lerlich, um 1 Theil Phosphorsäure zu fällen.

Ausführung. 25 bis 50 ccm der zu untersuchenden Phosphorlösung, in welcher 0,1 bis höchstens 0,2 g Phosphorsäure enthalten, werden in ein Becherglas gebracht, mit so viel Molybdänlösung tzt, dass auf je 1 mg P_2O_5 nicht weniger als 0,5 ccm Molybdäng kommen, und dieser Mischung wird so viel concentrirte Ammonlösung zugefügt, als das Volumen der Mischung dividirt durch 4 igt. Nach circa 20 Minuten langem Stehen im Wasserbade und erer Abkühlung wird filtrirt. Der Niederschlag wird mit 3 procentiger tersäure, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgewaschen und mit procentiger Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück s Becherglas gespült. Das Filter wird gut nachgewaschen und in ammoniakalische Lösung werden 20 ccm Magnesiamixtur unter ndigem Rühren eingetröpfelt. Nach circa 1 Stunde wird filtrirt, der erschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte gesammelt, 2 procentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und zuerst sehr de, dann bei schräg gelegtem Tiegel stark geglüht, bis der Tiegelt völlig weiss geworden ist. — Diese Methode, welche hauptsächlich rch von ganz besonderem Werth ist, dass sie sich auch bei Gegen von Thonerde und Eisenoxyd anwenden lässt, giebt sehr genaue zuverlässige Resultate, falls man genau nach obiger Vorschrift ihrt und insbesondere die folgenden Momente beachtet. 1. Zum Ausn mit Molybdänlösung verwende man möglichst nicht weniger als und nicht mehr als 0,2 g Phosphorsäure und richte die Concenon der Phosphorsäurelösung so ein, dass diese Menge in 25 bis 50 höchstens 100 ccm enthalten sei. — 2. Zur Ausfällung von 0,1 g phorsäure sind nicht weniger als 50 ccm der nach angegebener chrift (S. 833) bereiteten Molybdänlösung anzuwenden. — Bevor den gelben Niederschlag abfiltrirt, prüfe man, ob ein genügender rschuss von Molybdänsäure vorhanden gewesen ist. Man nehme lst einer Pipette 1 bis 2 ccm der Flüssigkeit, versetze dieselben im ensröhrchen mit dem gleichen Volumen Molybdänlösung und erwärme de. Entsteht eine gelbe Trübung, so giesse man die Probe zurück, noch etwas Molybdänlösung hinzu, erwärme nochmals, lasse absitzen prüfe aufs Neue. Bleibt die Probe beim Erwärmen klar, so ist man r, dass die Fällung der Phosphorsäure eine vollständige war. — us Magnesiumsulfat bereitete Magnesiamixtur ist nicht zu verden. — 4. Eine Erwärmung der mit Magnesiamixtur versetzten Flüssigist nicht statthaft. — 5. Das Auswaschen des Ammon-Magnesiumphats ist so lange fortzusetzen, bis die Chlorreaction verschwunden ist.

2. *Uran-Titrirmethode.* Allgemeines. Die Uran-Titrirode gründet sich darauf, dass Uranacetat aus phosphorsäurehaltigen

Die Uran-Titrirmethode ist nur bei Abwesenheit von Eisenoxyd Thonerde anwendbar, da die Phosphate dieser Verbindungen in gsäure unlöslich und durch Uranacetat nicht vollständig zersetzbar

Bei der Ausführung der Uranmethode sind wesentlich die folgenden nente zu beachten. 1. Die zur Titrirung verwendeten 50 ccm sphorsäureflüssigkeit dürfen keine grössere Menge freier Säure enten, als solche durch das in 10 ccm Uranacetat enthaltene Natrium inden werden kann. Ist mehr freie Säure vorhanden, so ist der erschuss zuvor in der Weise zu beseitigen, dass man die Lösung bis Eintritt einer bleibenden geringen Trübung mit Natronlauge vert, und die Flüssigkeit durch Zusatz von 1 bis 3 Tropfen Salpeterre wieder klärt. — 2. Die zu titrirende Phosphorsäurelösung muss h Zusatz von Natriumacetat klar bleiben. Eine Trübung verräth genwart von Eisen- oder Thonerdephosphat und macht die Uranmethode nwendbar. — 3. Da das Natriumacetat die Fällung der Uranlösung ch Kaliumferrocyanür beeinträchtigt und verzögert, so ist möglichst stets gleiches Verhältniss zwischen Natriumacetat und dem Flüssigtsquantum einzuhalten. — 4. Da beim Erhitzen einer essigsauren ung von Calciumphosphat ein Theil des letzteren zur Abscheidung angt und sich der Einwirkung der Uranlösung entzieht, so ist die ze zur Zersetzung des Calciumphosphats erforderliche Menge Uranng bis auf einen Rest von höchstens 0,6 ccm der kalten Phosphorreflüssigkeit hinzuzufügen, bevor man mit der Erwärmung beginnt. rch Vorversuche ist die zur Ausfällung erforderliche Menge der Uranng so weit zu ermitteln, dass man solcher Forderung genügen kann. 5. Die Kaliumferrocyanür-Lösung ist täglich frisch zu bereiten.

II. **Stickstoffbestimmung.** 1. *Nach Dumas.* Uebersicht. m Glühen irgend einer stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd l vorgelegtem metallischem Kupfer wird sämmtlicher Stickstoff in nentarer Form frei, indem das Kupferoxyd oxydirend auf alle vernnlichen Elementarbestandtheile der stickstoffhaltigen Substanz, das gelegte metallische Kupfer dagegen desoxydirend auf alle dabei entchenden Oxydationsstufen des Stickstoffs wirkt. Nimmt man solche brennung in einem Apparate vor, aus welchem sämmtliche atmosphähe Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, und fängt man das weichende, aus Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bestehende gemenge in einem graduirten Cylinder über Kalilauge (welche die lensäure absorbirt) auf, so erhält man reines Stickgas, aus dessen an Graduirung des Cylinders abzulesendem Volumen man den Stickstoffalt der angewendeten Substanz unter Vornahme der nöthigen Correcen berechnet.

Ausführung. In eine 70 bis 80 cm lange, 12 bis 14 mm weite, en rund zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase wird

ird jetzt allmälig zum Glühen erhitzt und von Zeit zu Zeit die in dem Messrohre sich ansammelnde unabsorbirbare Luft dadurch entfernt, dass man die Röhre in eine geneigte Lage (wie es beim Füllen derselben geschehen) bringt. Sobald sämmtliche in die Messröhre eintretende Luft vollständig oder bis auf ein Minimum absorbirt wird, erhitzt man auch den vorderen Theil der Röhre und schreitet langsam nach hinten fort. Den Quetschhahn *e* hält man während der Dauer der Verbrennung geöffnet und fängt die ausfliessende Lauge in einem untergestellten Gefäss auf. Nachdem schliesslich die aus dem Rest des Mangancarbonats entwickelte Kohlensäure sämmtlichen noch in der Röhre befindlichen Stickstoff in die Messröhre getrieben hat, schliesst man die Quetschhähne *f* und *e*, trennt den Apparat vom Verbindungsrohr, stellt denselben an einen Ort von ziemlich constanter Temperatur, füllt das Rohr *B* mit Kalilauge an und senkt in dasselbe ein Thermometer. Nach erfolgter Temperaturausgleichung lässt man durch Oeffnen des Quetschhahns *e* so viel Kalilauge ausfliessen, dass der Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren im Niveau liegt. Aus dem jetzt abgelesenen Stickstoffvolumen, der Temperatur der Sperrflüssigkeit und dem Barometerstand berechnet man nach folgender Formel das Gewicht des aus der abgewogenen Substanz erhaltenen Stickstoffs[1]):

$$G = \frac{V(b - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \cdot 0{,}0012546.$$

Hierbei ist: G das gesuchte Gewicht, V das abgelesene Gasvolumen in Cubikcentimetern, b der Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers resp. des Gases in Graden nach Celsius, w die Spannung des Wasserdampfes für t^0 in Millimetern Quecksilberdruck.

Bezüglich dieser Methode (welche anwendbar ist bei sämmtlichen stickstoffhaltigen Körpern) berücksichtige man, dass es selbst bei langdauerndem Durchströmen von Kohlensäure durch den Apparat nicht gelingt, die dem Kupferoxyd adhärirende atmosphärische Luft vollständig zu entfernen. Bevor man daher zur gültigen Analyse schreitet, führt man mit einer stickstofffreien Substanz einige Verbrennungen aus, bestimmt dadurch — annähernd wenigstens — die Menge des auch bei gänzlicher Abwesenheit von Stickstoff unabsorbirt bleibenden Gasvolumens, das jedoch kaum 1 ccm betragen darf, und stellt den gefundenen Fehler bei den Analysen in Rechnung.

2. *Nach Varrentrapp-Will-Péligot.* Uebersicht. Beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Natriumhydroxyd wird unter Bildung von Natriumcarbonat der vorhandene Stickstoff in Ammoniak übergeführt, welches im Gemenge mit gleichzeitig sich bildenden Kohlenwasserstoffen und freiem Wasserstoff entweicht. Nimmt man das Glühen jenes aus stickstoffhaltiger Substanz und Natriumhydroxyd bestehenden Gemenges in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glas-

[1]) Oder man benutze die weiter unten abgedruckte Dietrich'sche Tabelle.

röhre vor und lässt das entweichende Ammoniak durch vorgelegte Säure absorbiren, so kann man die Menge des Ammoniaks durch Ueberführung in Ammonplatinchlorid (Varrentrapp-Will) oder durch Titrirung (Péligot) bestimmen und daraus den Stickstoffgehalt der angewendeten Substanz berechnen. Diese Methode ist anwendbar bei allen in der Düngerindustrie vorkommenden Materialien, welche keinen Stickstoff in Form von Nitraten enthalten.

Ausführung. a) *Verbrennung unter Anwendung einer Glasröhre.* Ein etwa 35 cm langes, 12 mm weites, hinten in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase füllt man bis knapp zur Hälfte mit sandig-pulverigem Natronkalk (käufliche Mischung aus Natriumhydroxyd und Calciumoxyd), schüttet diese Menge Natronkalk in eine kleine Porcellanreibschale, mischt sie (unter Vermeidung heftigen Drückens) mit der abgewogenen stickstoffhaltigen Substanz, bringt darauf etwa 2 cm fein gekörnten Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt die Mischung ein (etwa 15 cm), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten sandig-pulverigen Natronkalk (4 cm) und schliesslich reinen fein gekörnten Natronkalk (10 cm), so dass ein Raum von etwa 4 cm der Röhre frei bleibt. Hierauf verschliesst man die Röhre mit locker eingestopftem, aus langen weichen Fasern bestehendem, ausgeglühtem Asbest, klopft sie zur Bildung eines Canals gelinde auf und verbindet sie mittelst eines Kautschukstopfens mit einer Péligot'schen Vorlage, in welche man zuvor 20 ccm Halbnormalschwefelsäure gebracht hat. Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gelegt, zunächst derjenige Theil derselben, welcher reinen gekörnten Natronkalk enthält, erhitzt und bis zum völligen Glühen gebracht, worauf man mit dem Erhitzen und zwar so allmälig nach hinten weiter rückt, dass die entstehenden Verbrennungsgase in einem sehr langsamen Strome die Vorlage durchstreichen. Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht ist und die Gasentwickelung eben aufgehört hat, löscht man die Gasflammen aus, verbindet die Ausgangsröhre der Vorlage mit einem Aspirator, bricht die Spitze der Verbrennungsröhre ab und lässt etwa das 10fache Volumen der Verbrennungsröhre an atmosphärischer Luft langsam durch den Apparat strömen, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak in die Säure zu leiten. Der Apparat wird jetzt aus einander genommen, der Inhalt der Vorlage mit einigen Tropfen Corallinlösung (der Lackmustinctur bei Weitem vorzuziehen) und mit Viertelnormalnatronlauge bis fast zur röthlichen Färbung versetzt. Darauf giesst man die Flüssigkeit (ohne nachzuspülen) in eine Porcellanschale, titrirt fertig, giesst in das Vorlagegefäss und dann wieder in die Schale zurück, fügt — wenn nöthig — noch einige Tropfen Natronlauge bis zum Eintritt der Endreaction zu und liest die verbrauchte Menge Natronlauge ab.

Bei der Ausführung dieser Methode seien die folgenden Punkte der Beachtung empfohlen: 1) Der Natronkalk muss vollkommen frei von

:kstoffverbindungen sein, und ist durch eine mit reinem Zucker ausühende Verbrennung in dieser Richtung zuvor zu prüfen. Auch darf Natronkalk selbst bei starkem Erhitzen nur wenig zusammensintern l nicht zusammenschmelzen. — 2) Die Mengung der Substanz mit ronkalk kann nur dann in einer Reibschale vorgenommen werden, ın erstere keine Ammonsalze enthält. Ist dagegen in der zu analynden Substanz Ammonsalz enthalten, so muss die Mischung mittelst ɜs korkzieherförmig gewundenen, vorn zugespitzten, blanken Messinghts durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende regung geschehen. — 3) Der Gang der Verbrennung muss langsam l gleichmässig geschehen, so dass fortwährend und ununterbrochen ientwickelung stattfindet. Die Verbrennung muss ferner bei mässigem hen ausgeführt werden, weil bei zu grosser Hitze ein Theil des moniaks in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird. — 4) Bevor man ıosphärische Luft durch den Apparat strömen lässt, sind die Gasflammen zulöschen, weil bei der Berührung der atmosphärischen Luft mit stark hendem Natronkalk Spuren von Ammoniak gebildet werden können.

b) *Verbrennung in einer eisernen Röhre nach Wagner.* Der rzu erforderliche vollständige Apparat ist in Fig. 179 (a. f. S.) abgebildet. besteht aus einem Wasserstoffentwickelungsapparat, Gasometer und ·brennungsofen mit betreffendem Zubehör. *a* ist eine Glocke von ɔm Höhe und 10 cm Durchmesser, in einem 18 cm weiten, 65 cm hohen inder hängend, der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Die cke ist unten mit einer durchlöcherten Bleiplatte verschlossen, die zwei durch eingebohrte Löcher gesteckten Glasstäben ruht. Auf der iplatte liegt zunächst eine circa 13 cm hohe Schicht Kies, dann folgt nulirtes Zink bis zur oberen Oeffnung. Beim Oeffnen des Schraubenrtschhahnes steigt Säure in die Glocke, das sich entwickelnde Wasserffgas passirt die mit Natronkalk gefüllte U-förmige Röhre *c* und 5mt in den im Wasser schwimmenden Cylinder des nebenstehenden someters, dessen Construction sich wohl ohne Weiteres aus der Zeichıg ergiebt. Es sei nur noch bemerkt, dass die am Boden des Gasoters angebrachten Gashähne mit Bleiröhren verbunden sind, welche Inneren des schwimmenden Cylinders bis unter den Boden des letzteaufsteigen und dass, um genügenden Gasdruck zu erhalten, der inder mit einer Bleiplatte ausgelegt ist, so dass sein Gewicht bei er Weite von 22 cm ungefähr 10 kg beträgt. Das Zwischengefäss *d* halb mit Wasser gefüllt und dient zur Beurtheilung der Stärke des sstromes, welch letzterer durch den Schraubenquetschhahn *e* regulirt d. Der Verbrennungsofen bedarf keiner Beschreibung. Das in demben liegende schmiedeeiserne Rohr ist 95 cm lang, 17 mm weit und ;t vorn 17 cm, hinten 25 cm lang aus dem Ofen heraus. Zum Verıluss an beiden Enden dienen Gummistopfen. In dem vorderen Theile : Röhre (ca. 15 cm von der Oeffnung entfernt) befindet sich eine 12 cm ıge Schicht gekörnten und nicht zusammensinternden Natron-

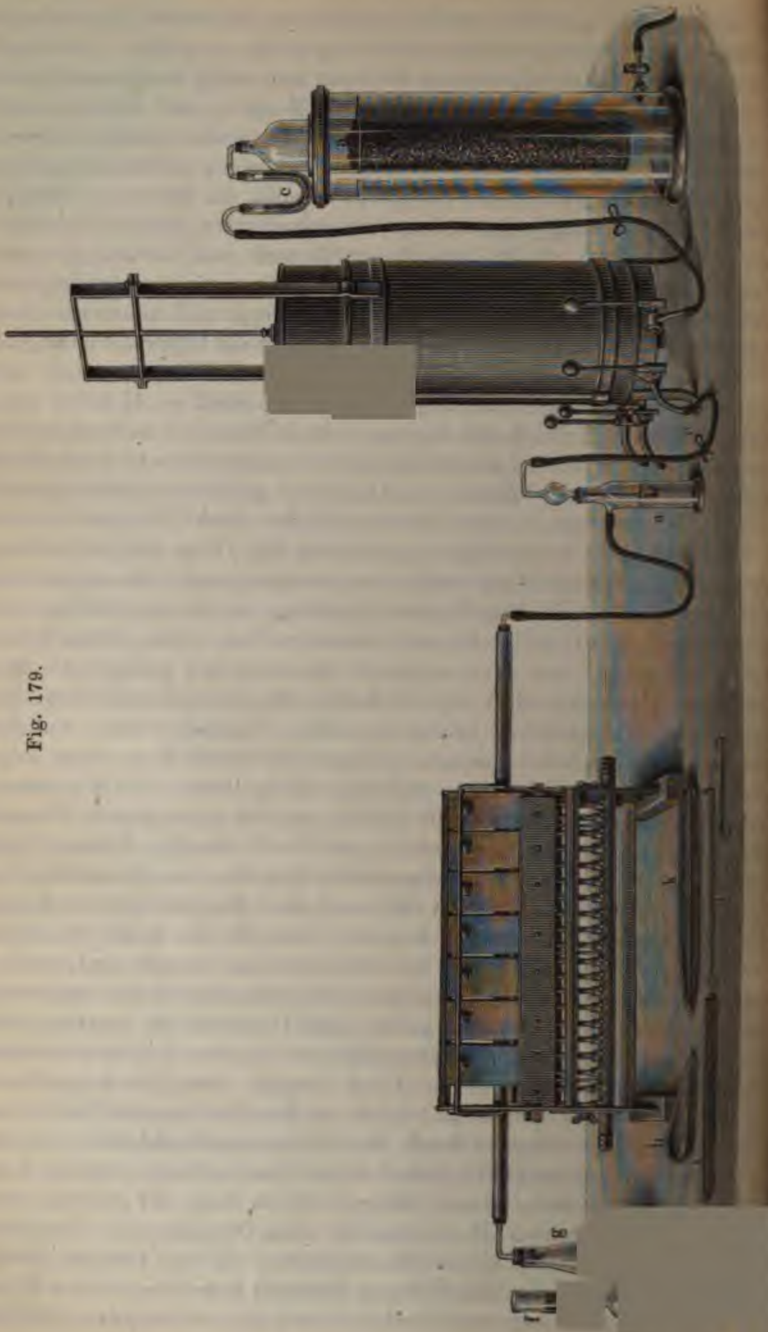


Fig. 179.

lks, die vorn durch einen Asbestpfropf, hinten durch ein Stück auf- rollten Eisendrahtnetzes zusammengehalten wird und für ca. 100 Ver- ennungen ausreicht. Als Vorlage dient das Gefäss *g*. Die Säure wird i *f* eingegossen, bleibt zum Theil in der hier befindlichen Glaswolle ıngen, in Folge dessen selbst bei lebhaftestem Gasstrome keine Spur on Ammoniak unabsorbirt entweichen kann. Die Rücktitrirung ge- hieht sehr bequem in folgender Weise. In *g* wird etwas Rosolsäure- isung gebracht, titrirte Natronlauge bis zur Rothfärbung zugefügt, die lüssigkeit dann in eine Porcellanschale gegossen, durch das Röhrchen *f* ı die Vorlage, von da wieder in die Porcellanschale zurückgebracht nd fertig titrirt. Man spült dann mit der titrirten Flüssigkeit die orlage nochmals, eventuell noch zum dritten Male aus und fügt, wenn öthig, Natronlauge nach, bis die Endreaction nicht mehr verschwindet.

Sollte in Folge einer Färbung der Säure die Endreaction nicht scharf enug ausfallen — was jedoch bei Anwendung einer eisernen Verbrennungs- öhre nur in sehr seltenen Fällen vorkommt — so fügt man der fertig trirten Flüssigkeit einen Tropfen Säure zu, dampft auf dem Wasser- ıde zur Trockne und spült den Rückstand mit 10 ccm Wasser in das zotometer (s. w. u.).

Es erübrigt noch, über die Beschickung der Verbrennungsröhre die lgenden kurzen Angaben zu machen. Man mengt die Substanz in ner Reibschale mit gepulvertem Natronkalk, schüttet das Gemenge in e Kupferblechkapsel *h*, mittelst welcher es sich bequem in die 31 cm nge, mit einem umgebogenen Blechstreifen versehene Eisenblechrinne *i* euen lässt, welch letztere man zuvor in die $3^1/_2$ cm breite, aus Kupfer- ech gefertigte Rinne *K* gelegt hat, um in dieser etwa vorbeifallende bstanz zu sammeln. Nachdem die Mischung nun noch mit gepulver- n Natronkalk (den man zugleich zum Ausspülen der Reibschale ver- ndet hat) bedeckt ist, schiebt man die Rinne mit Hülfe des Drahtes *l* ı ss in die Verbrennungsröhre, verschliesst wieder mit dem Kautschuk- pfen, legt die Vorlage an und leitet einen langsamen Wasserstoffstrom rch den Apparat, welcher während der ganzen Dauer der Verbrennung hält.

Der vorgelegte Natronkalk wird alsdann erhitzt und nachdem der reffende Theil der Röhre zur Rothgluth gekommen ist, wird mit dem hitzen vorgegangen, wie es bei der Verbrennung in einer Glasröhre chieht. Die Beendigung des Verbrennungsprocesses erkennt man ht, wenn man den Wasserstoff zuführenden Gummischlauch zusammen- ickt und beobachtet, ob trotzdem die Säure in der Vorlage noch igt (bezw. noch Gasblasen entweichen), oder ob sie das Niveau nicht hr verändert. Ist dies nicht mehr der Fall, so werden die Flammen öscht, die Vorlage gewechselt, Draht und eiserne Rinne, sobald die thgluth vorüber ist, mit Hülfe des Drahtes *n* herausgezogen, sofort e neue Rinne in die noch heisse Röhre geschoben, und eine zweite brennung beginnt.

3. *Azotometrische Methode.* Uebersicht. Vermisch die wässerige Lösung eines Ammonsalzes mit einer Lösung von Na hypobromid, so wird unter Bildung von Natriumbromid sämmt Stickstoff in Gasform abgeschieden und kann in einer Bürette aufgef und gemessen werden.

Ausführung. Man bedient sich zur Ausführung dieser Me des von P. Wagner modificirten, in Fig. 180 abgebildeten Knop'

Fig. 180.



Azotometers[1]). *A* ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes, 200 ccm fassendes Glasgefäss, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fas Cylinderchen *a*, in welches die abgemessene Ammonsalzlösung ge wird, festgeschmolzen ist[2]). Der Hals des Entwickelungsgefässes ist

[1]) Siehe W. Knop, Chem. Centralbl. 1860, 244; Fresenius' Zeitschr. und **14**, 247; E. Dietrich, Fresenius' Zeitschr. **5**, 36; P. Wagner, ebe 383 und **15**, 250.

[2]) Die Firma Ehrhard u. Metzger in Darmstadt hält alle The Azotometers einzeln verkäuflich vorräthig.

schliffen, damit eine Verschiebung des fest und tief einzudrückenden utschukstopfens verhindert wird. *B* ist ein Glasgefäss, welches ungefähr Liter Wasser enthält, *C* ein hoher mit Wasser und Salzsäure (letztere r Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen Deckel die nmunicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. e Büretten und das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser und etwas lzsäure gefüllt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* rden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und ttelst eingesetzten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum s Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest igedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 Liter Wasser ge- lten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter ichzeitigem Oeffnen des Glashahns *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* r Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird r (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet halten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Com- nication bleibt. Man wartet etwa 20 Minuten und beobachtet dann, der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird r Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsspiegel auf 0 stehen geblieben, hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger rch die Bromlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der einge- lossenen Luft) die Temperatur des umgebenden Wassers angenom- n. Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30 bis ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwickelungsgefäss aus dem asser, wägt es, so dass von dem Inhalt des Cylinderchens *a* ein iner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man rch Schwenken befördert, und wiederholt dies, bis der grösste Theil r ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf liesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, net *f*, um den frei gewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst eder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der asserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwickelungsgefäss wieder das Kühlwasser. Nach etwa 15 bis 20 Minuten hat das Entwicke- igsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des Cylinder *c* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch lassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird s entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Cylinder *c* thaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Be- tzung der Dietrich'schen Correctionstabelle das Gewicht des Stick- offs berechnet.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden: Volumen des N 22 ccm, Temperatur 16° C., Barometerstand 756 mm; dann sind nach Tabelle I. in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblieben 0,58 ccm Stickstoff und beträgt das Gewicht von 1 ccm des gefundenen Stickstoffvolums nach Tabelle II. 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22,0 ccm + 0,58 ccm) 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach (22,58 × 1,15969 mg) = 26,19 mg.

Bei allen Düngemitteln, welche den Stickstoff ausschliesslich in Form von Ammonsalz enthalten, ist diese sehr bequem und schnell ausführbare azotometrische Methode anwendbar. Die Resultate sind sehr genau und zuverlässig, wenn man sorgfältig nach vorstehender Anleitung verfährt.

Der Beachtung sei noch das Folgende empfohlen: Um richtige Resultate zu erzielen, ist es selbstverständlich nothwendig, dass die im Zersetzungsgefäss enthaltene Luft, welche nach stattgehabter Zersetzung des Ammonsalzes sich erwärmt hat, auf genau dieselbe Temperatur zurückgebracht werde, welche sie unmittelbar vor Beginn der Reaction hatte. Dieser höchst wichtigen Forderung wird aber nur dann genügt, wenn das Kühlwasser während der ganzen Dauer des Versuchs eine constante Temperatur behält. Die Temperatur des Kühlwassers wird nun aber durch folgende zwei Momente alterirt: 1. Differenzen, welche etwa zwischen der Temperatur der Zimmerluft und der des Kühlwassers bestehen, suchen sich auszugleichen. Der hieraus für die Methode zu befürchtende Fehler ist dadurch zu eliminiren, dass man ein Wasser von annähernd Zimmertemperatur zum Kühlen verwendet. 2. Die beim Zersetzungsvorgang entwickelte Wärme geht in das Kühlwasser über, woraus eine Fehlerquelle entsteht, die man nicht vollständig eliminiren kann. Der Fehler wird aber verschwindend klein, wenn man das im Entwickelungsgefäss erzeugte Wärmequantum auf eine sehr grosse Wassermenge vertheilt. Bei Anwendung von 4 Litern Wasser wird der Fehler so gering, dass er keinen bemerkbaren Einfluss auf das Resultat ausübt. Durch Anwendung von Eiswasser zur Kühlung wäre man im Stande, eine absolute Constanz der Temperatur herzustellen, auch die schnell kühlende Wirkung des Eiswassers würde den Gebrauch desselben sehr empfehlen; allein die durch die Bromlauge bewirkte Stickstoffabsorption wird bei dieser Temperatur erheblich grösser sein, als den Dietrich'schen Zahlen entspricht, und müsste erst besonders festgestellt werden.

[illegible]

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem specif. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer Entwickelung von 1 bis 100 ccm Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Absorbirt	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Absorbirt	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	1,61
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Absorbirt	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23

Entwickelt	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff

in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter Quecksilber und bei den Temperaturen 10 bis 25° C.

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Temperatur nach Celsius.	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770
10°	1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355
11°	1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829
12°	1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294
13°	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768
14°	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234
15°	1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694
16°	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156
17°	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608
18°	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056
19°	1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504
20°	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948
21°	1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385
22°	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818
23°	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241
24°	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659
25°	1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073

4) *Ammoniakbestimmung durch Destillation.* U
sicht. Kocht man eine Ammonsalzlösung mit Kalilauge, so wird
Bildung von Kaliumsalz das Ammonsalz zersetzt, das Ammonia
flüchtigt sich mit den entweichenden Wasserdämpfen, lässt sich i
gelegter titrirter Säure auffangen und durch Zurücktitriren der
mit Natronlauge bestimmen.

Ausführung. Einen für die Ausführung dieser Bestimm
methode empfehlenswerthen Apparat zeigt die in Fig. 181 gegeben

Fig. 181.



Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode entnomme
Abbildung. Nachdem die gewogene oder in Lösung abgemessene Su
stanz in das Entwickelungsgefäss gebracht ist, und etwa 20 ccm titrir
Säure durch das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen in den Absorption
apparat (Péligot'sche Röhre) eingefüllt sind, lässt man aus der dur
den Kork des Entwickelungsgefässes gehenden, mit Quetschhahn ve
schlossenen Pipette Natronlauge zulaufen, nimmt den Quetschhahn w
und verbindet das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen mit einem Aspirat
Bei sehr gelindem Kochen der Natronlauge lässt man eine Stunde la

ıen schwachen Strom ammoniakfreier Luft durch den Apparat streichen, ült dann die in dem Glassplitterröhrchen befindliche Säure in die Vorge ab, giesst in die letztere einige Tropfen Corallinlösung und titrirt t Natronlauge.

Das Verfahren giebt bei sorgfältiger Ausführung zuverlässige Reıltate, ist jedoch bei Weitem umständlicher und zeitraubender als die otometrische Methode.

5) *Salpetersäurebestimmung nach Schlösing-Grandeau-'agner.* Den zu dieser Bestimmung dienenden Apparat zeigt Fig. 182

Fig. 182.



d 183 (a. f. S.). *a* ist ein Kochfläschchen von 250 bis 300 ccm Inhalt, in 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn, welches mit seiner eng geschmolzenen Oeffnung in den Bauch des Kochfläschchens reicht, ine Gasleitungsröhre, die in das dreimal tubulirte, 24 cm weite, $18^1/_2$ cm he Glasgefäss *d* führt und unter Wasser mündet. Tubus *e* des letztvähnten Glasgefässes dient zur Einführung kalten Wassers, Tubus *f*, zw. das durch denselben gehende Glasrohr, dessen Mündung ca. 2 cm ıer als die Mündung der Gasleitungsröhre *c* liegt, zur Abführung des

gleicher Weise noch sechs bis sieben weitere Bestimmungen folgen, ne die Eisenlösung zu erneuern, und führt zum Schluss noch eine ntrolbestimmung mit 10 ccm Normallösung aus. Man öffnet jetzt den asbahn ganz, um atmosphärische Luft in das Kochfläschchen treten zu ssen, entfernt dann die Flamme und beschickt den Apparat mit neuer senlösung für weitere Bestimmungen. Die gefüllten Maassröhren hat an inzwischen in den oben erwähnten, mit Wasser von beliebiger Temratur gefüllten Cylinder gebracht. Man liest jetzt die erhaltenen lumina ab, worauf die Berechnung sehr einfach, und ohne dass eine mperatur- und Luftdruckmessung nöthig ist, geschieht.

Gesetzt, die Anfangs- und Endbestimmung der Normallösung haben ereinstimmend oder im Durchschnitt 90 ccm Stickoxydgas ergeben, so tsprechen diese 90 ccm 0,33 g salpetersaurem Natrium oder 0,05445 g N, er 1 ccm entspricht $\frac{0,05445}{90} = 0,000605$ g N.

Jeder Cubikcentimeter des bei den übrigen Bestimmungen erhaltenen ickoxydgases nun — da dieser ja unter genau den gleichen Temperatur-, uck- etc. Verhältnissen gewonnen wurde, wie bei der Normallösung — tspricht dann ebenfalls 0,000605 g N, so dass, wenn einer der Versuche B. 80 ccm ergeben hat, $80 \times 0,000605$ g N $= 0,04840$ g N in den ccm der zu bestimmenden Lösung bezw. der entsprechenden Substanz thalten sind.

Je nachdem die 10 ccm Normallösung also 90 oder 90,5 oder 91 er 91,5 ccm u. s. w. Stickoxydgas ergeben haben, beträgt der entrechende Stickstoffgehalt pro 1 ccm 0,605, 0,602, 0,600, 0,595 mg N u. s. w.

6) *Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* Uebersicht. ird organische stickstoffhaltige Substanz mit concentrirter Schwefelure und Quecksilberoxyd (Wilfarth) oder metallischem Quecksilber tutzer) längere Zeit gekocht, so tritt sämmtlicher vorhandene Stickff als Ammoniak an die Schwefelsäure, und kann nach vollendetem ocess, durch Kochen mit einer überschüssigen Menge von Natronlauge Ammoniakgas verflüchtigt, in Säure aufgefangen und durch Titration stimmt werden.

Enthält die Substanz etwas (bis zu 3/4 Proc.) Stickstoff in Form n Nitraten, so sind der Schwefelsäure 20 g reines Baumöl (Stutzer) Liter beizufügen. Ist mehr als 3/4 Proc. Stickstoff in Form von traten vorhanden, so gelingt die Ueberführung des Stickstoffs in moniak nur unter Anwendung von Phenolschwefelsäure und Zusatz n metallischem Zink (Jodlbauer-Stutzer).

Ausführung. a. *Bei Abwesenheit von Nitraten oder Gegenrt von nicht mehr als 3/4 Proc. Nitratstickstoff.*

1 g Substanz wird in ein gut gekühltes aus Kaliglas hergestelltes chfläschchen von 300 bis 350 ccm Rauminhalt gebracht und mit circa g Quecksilberoxyd und 30 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure lche pro Liter 20 g Baumöl enthält) versetzt.

olte Behandlung mit heissem Wasser, verdünnter Salzsäure, darauf oncentrirter reiner Salzsäure bei Siedetemperatur und wäscht ihn chliesslich auf dem Filter so lange mit siedendem Wasser aus, bis das 'iltrat nicht mehr auf Chlor reagirt. Man lässt den Platinmohr bei ;immertemperatur abtrocknen (bei höherer Temperatur würde das Filter erglimmen) und verwendet ihn dann, wie auf S. 836 angegeben, zur)arstellung der Platinlösung.

2) Phosphorsäuredünger.

I. **Knochenphosphate** (Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk).
) *Phosphorsäure.* 10 g der fein geriebenen Substanz (Knochenkohle uvor zu veraschen) bringt man in einen Halbliterkolben, durchfeuchtet ie mit etwa 10 ccm Wasser, fügt 40 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) inzu, kocht 1/4 Stunde lang oder erhitzt eine Stunde lang im Wasser-ade. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf, chüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, bringt 250 ccm des 'iltrats in einen Halbliterkolben, fügt Natronlauge hinzu, bis eine geringe leibende Trübung entsteht, klärt die Lösung wieder durch Zusatz einiger 'ropfen Salpetersäure, füllt zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, ersetzt 50 ccm der Lösung mit 10 ccm Natriumacetatlösung und titrirt ait Uranlösung nach S. 838. Die verbrauchten Cubikcentimeter geben en Phosphorsäuregehalt der Substanz direct in Procenten an. Führt aan die Bestimmung gewichtsanalytisch aus, so sind 25 ccm der ursprüng-chen Lösung mit 70 bis 90 ccm Molybdänlösung und 25 bis 30 ccm mmonnitratlösung zu versetzen und nach S. 837 weiter zu behandeln. ie erhaltene Menge $Mg_2P_2O_7$ mit 128 multiplicirt, giebt den Gehalt er Substanz an P_2O_5, oder mit 279,2 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2O_8$ a Procenten an.

b) *Feuchtigkeit.* Man trocknet etwa 10 g Substanz im Trocken-läschen bei 110° C. (Knochenkohle bei 140 bis 150° C.) bis zum con-anten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den procentischen euchtigkeitsgehalt.

c) *Stickstoff.* 2 g Substanz werden nach Kjeldahl behandelt S. 855).

d) *Freier Kalk* wird aus der Differenz zweier Kohlensäure-estimmungen berechnet, von welchen die eine mit der ursprünglichen ubstanz, die andere mit einer Probe, welche wiederholt mit einer Lösung on Ammoncarbonat angefeuchtet und darauf bis zur vollständigen Ver-üchtigung des Ammonsalzes erhitzt wurde, ausgeführt wird.

e) *Sand, Thon u. s. w.* Ist eine Bestimmung des Sand- und hongehaltes erforderlich, so bringt man die für die Phosphorsäure-

ab, zerreibe die auf dem Boden gebliebenen Pulvertheile nochmals; zuerst für sich, dann mit der Säure, bis in dieser Weise zuletzt alles Pulver aus der Reibschale in den Kolben geschlämmt worden ist. Man spült mit Wasser nach, giesst den Rest der 110 ccm Säure zu, fügt, wenn nöthig, noch so viel Wasser zu, dass das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 ccm beträgt und lässt mindestens vier Stunden unter öfterem Umschwenken des Kolbens stehen. Man füllt dann mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. 100 ccm des Filtrats werden in ein 200 ccm-Fläschchen gebracht, mit Natronlauge versetzt, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure macht man die Flüssigkeit wieder klar, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, versetzt 50 ccm mit 2 bis 3 Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von Citronensäure (durch welche die Ausfällung des Eisen- und Aluminphosphates verhindert wird), fügt 10 ccm Natriumacetatlösung hinzu und titrirt mit Uranlösung (S. 838). Die verbrauchten Cubikcentimeter geben den Gehalt an Phosphorsäure, oder mit 2,183 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2P_8$ in Procenten an.

b) *Feuchtigkeit.* Etwa 10 g Substanz werden bei 110° im Trockengläschen bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

IV. **Thomasschlackenmehl.** a) *Feinmehl.* 100 g Thomasschlackenmehl werden mit dem Messingdrahtsieb Nr. 100 E (nicht geköpert) von Amandus Kahl in Hamburg behandelt, bis kein Siebproduct mehr erhalten wird. Der Siebrückstand wird als Grobmehl, das Siebproduct als Feinmehl bezeichnet.

b) *Phosphorsäure.* 10 g Substanz werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit circa 10 ccm Alkohol befeuchtet, mit 80 ccm Salzsäure von 10 Proc. übergossen und $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, durch ein trockenes Filter filtrirt und in 25 ccm des Filtrats die Phosphorsäure mittelst Molybdän (S. 837) bestimmt. Auf 25 ccm der Lösung sind 50 bis 60 ccm Molybdänlösung und 20 ccm Ammonnitratlösung erforderlich. Die erhaltene Menge $Mg_2P_2O_7$ mit 128 multiplicirt, ergiebt den Gehalt der Substanz an P_2O_5

V. **Superphosphate.** a) *In Wasser lösliche Phosphorsäure.* 20 g Substanz übergiesst man in einer Ausgussreibschale mit 50 bis 60 ccm destillirtem Wasser, rührt um, lässt einen Moment absitzen und giesst die Flüssigkeit mit den darin suspendirten Theilen in einen Literkolben. Der Rückstand wird mit neuem Wasser unter Vermeidung heftigen Druckes zerrieben, das Wasser nach kurzem Absitzen in den Literkolben abgegossen, der Rückstand nochmals vorsichtig zerrieben und schliesslich alle Substanz in den Literkolben gespült. Der Kolbeninhalt wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, während zwei

ıperphosphat aus Knochenphosphaten, aus Guanophosphaten oder aus ineralphosphaten dargestellt ist, nach einer der auf S. 859 u. 860 angebenen Methoden bestimmt.

3) Stickstoffdünger.

I. **Chilisalpeter.** *Stickstoff.* a) Glühmethode. Circa 10 g fällte Kieselsäure bringt man in einen Platintiegel, glüht, lässt im Ex:cator erkalten und wägt. Nach Hinzufügung von 1 bis 1,5 g fein riebenen Salpeters wägt man wieder, um die Menge des letzteren genau ıtzustellen, trocknet bei 130° C. bis zur Gewichtsconstanz, vermengt den egelinhalt mit Hülfe eines Glasstäbchens und erhitzt bei anfangs geıder, dann gesteigerter Temperatur, bis keine Gewichtsabnahme mehr ergt. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der Glühverlust rd als N_2O_5 in Rechnung gebracht, ergiebt also, mit 0,260 multiplicirt, n Stickstoffgehalt der abgewogenen Substanzmenge.

b) Nach Schlösing werden 33 g des Chilisalpeters in Wasser geıt. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt, und in 10 ccm der Lösung rd nach dem auf S. 853 beschriebenen Verfahren die Salpetersäure stimmt.

II. **Kaliumsalpeter.** a) *Stickstoff* (wie bei Chilisalpeter).

b) *Kalium.* Man löst 10 g Substanz in Wasser zu 1 Liter Flüssigit, dampft 25 ccm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, ımmt den Salzrückstand mit etwas Wasser auf, fügt 7 ccm Platinchloridıung hinzu und behandelt weiter nach S. 856. Das Gewicht des ıliumplatinchlorids, mit 77,6 multiplicirt, giebt den Kaligehalt der Subınz in Procenten an.

III. **Ammonsulfat.** *Stickstoff.* 10 g Substanz werden in asser zu 1/2 Liter gelöst und 10 ccm dieser Lösung im Azotometer 846) zersetzt. Das Gewicht des gefundenen Stickstoffs in Grammen, t 500 multiplicirt, giebt den Stickstoffgehalt der Substanz in Proıten an.

Qualitative Prüfung auf Rhodanammonium: Eine sserige Lösung der Substanz wird mit einigen Tropfen Eisenchloridıung und Salzsäure versetzt, worauf bei Gegenwart von Rhodanammoım eine blutrothe Färbung entsteht.

IV. **Blutmehl und Ledermehl.** a) *Stickstoff.* 1 g Substanz rd nach der Methode Kjeldahl behandelt (S. 855).

b) *Phosphorsäure.* 5 g Substanz vermischt man mit 20 g eines ın geriebenen Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen Kaliumnitrat und ıtriumcarbonat, erhitzt die Mischung bei anfangs gelinder, allmälig bis

ne Porcellanschale gespült, durch Titration mit $^1/_4$ Normalnatron das s dem Guano entwichene Ammoniak gefunden, letzteres von dem gemmten Gewichtsverlust abgezogen und der Rest als Feuchtigkeit in echnung gebracht.

Fig. 185.



d) *Asche.* 5 g Substanz werden im Platintiegel bei möglichst geder Hitze verascht und die Asche gewogen.

II. **Aufgeschlossener Peruguano.** a) *Stickstoff.* Wird wie im hen Peruguano bestimmt (S. 864).

b) *Lösliche Phosphorsäure.* Wird wie im Superphosphat stimmt (S. 862).

c) *Gesammt-Phosphorsäure.* Wird wie im rohen Peruguano stimmt (S. 864).

III. **Knochenmehl.** a) *Phosphorsäure.* 10 g Substanz rden im Platintiegel anfangs gelinde erhitzt, darauf im schräg gegten Tiegel unter Luftzutritt schwach geglüht, bis der Rückstand iss gebrannt ist. Letzteren bringt man in einen Halbliterkolben, gt circa 30 ccm Salpetersäure und etwas Wasser hinzu, kocht etwa Minuten, verdünnt mit ungefähr 200 ccm Wasser, setzt Natronige bis zu bleibender schwacher Trübung hinzu, klärt wieder durch nige Tropfen Salpetersäure, füllt bis zur Marke auf und verwendet ccm zur Titration. Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung ben den Phosphorsäuregehalt des Knochenmehls in Procenten an. estimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, so fällt an 25 ccm der Lösung mit 70 ccm Molybdänlösung und 25 ccm mmonnitratlösung aus und verfährt weiter nach S. 837. Das Gewicht r $Mg_2P_2O_7$, mit 128 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt in rocenten an.

schlag dadurch hervorgebracht wird. Das Barytsulfat setzt sich schnell ab, so dass man leicht einen erheblichen Ueberschuss von Baryumchlorid vermeiden kann. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Filter, dampft einen abgemessenen Theil des Filtrats mit Platinchlorid zur Trockne und behandelt weiter nach S. 856. Je nach dem verschiedenen Gehalt der in den Handel kommenden Düngesalze sind dabei die folgenden Verhältnisse zu empfehlen.

1) Kaliumsalze mit weniger als 30 Proc. Kali. 20 g Substanz auf 1 Liter Lösung; 25 ccm Filtrat mit 15 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid, mit 38,8 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

2) Kaliumsalze mit 30 bis 40 Proc. Kali (dreifach und vierfach concentrirter Kalidünger, schwefelsaures Kali). 15 g Substanz auf 1 Liter Lösung; 20 ccm Filtrat mit 10 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid, mit 64,66 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

3) Kaliumsalze mit mehr als 40 Proc. Kali (fünffach concentrirtes Kalisalz, Chlorkalium, reines schwefelsaures Kalium). 10 g Substanz auf 1 Liter Lösung; 25 ccm Filtrat mit 10 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid, mit 77,6 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

b) *Chlor.* 10 g Substanz bringt man in einen Halbliterkolben, übergiesst mit etwa 200 ccm destillirtem Wasser, löst unter Erhitzen, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 25 ccm des Filtrats das Chlor durch Titration.

c) *Wasser.* 4 bis 5 g Substanz werden in einem bedeckten Platintiegel bis zu kaum sichtbarem Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der procentische Wassergehalt berechnet.

d) *Unlösliches.* 10 g Substanz werden in einer Porcellanschale mit etwa 100 ccm Wasser übergossen, bis zum Sieden erhitzt und die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt. Der Rückstand wird nochmals mit 100 ccm Wasser bei Siedetemperatur behandelt, darauf auf das Filter gebracht, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

6) Düngermischungen.

(Ammoniak-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate.)

a) *Lösliche Phosphorsäure und Gesammt-Phosphorsäure.* Wie in den Superphosphaten zu bestimmen (S. 862).

7) Poudrette.

a) *Stickstoff.* 1 g Substanz wird nach der Methode Kjeldahl behandelt (S. 855).

b) *Phosphorsäure und Asche.* 10 g Substanz werden in einer Platinschale eingeäschert. Die Asche bringt man in einen Halbliterkolben, löst sie in circa 20 ccm Salzsäure und etwas Wasser unter Erhitzen, füllt bis zur Marke auf, filtrirt, fällt 25 bis 50 ccm des Filtrats mit Molybdänlösung und verfährt weiter nach S. 837.

c) *Kalium.* 100 ccm der unter b) erhaltenen Lösung bringt man in ein 200 ccm-Fläschchen, fügt gepulvertes Barythydrat bis zu deutlich alkalischer Reaction hinzu, erhitzt, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates bringt man in ein 200 ccm-Fläschchen, erhitzt zum Sieden, fällt mit Ammoncarbonat, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates werden jetzt in einer tarirten Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand wird bis zur Entfernung aller Ammonsalze erhitzt, darauf annähernd gewogen, in etwas Wasser gelöst und durch ein kleines Filter in eine Porcellanschale filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit so viel Platinlösung, dass auf 0,1 g Chlormetall 3,5 ccm Platinlösung kommen, und verfährt weiter nach S. 856.